



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

ANDRÉ RODRIGUES PINHEIRO

**ESTUDOS COMPUTACIONAIS DE CRESCIMENTO DE PRATA
METÁLICA INDUZIDA POR IRRADIAÇÃO ELETRÔNICA EM ÓXIDOS
TERNÁRIOS**

**CAMPINAS
2024**

ANDRÉ RODRIGUES PINHEIRO

**ESTUDOS COMPUTACIONAIS DE CRESCIMENTO DE PRATA
METÁLICA INDUZIDA POR IRRADIAÇÃO ELETRÔNICA EM ÓXIDOS
TERNÁRIOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel San Miguel Barrera

O arquivo digital corresponde à versão final da Tese defendida pelo aluno André Rodrigues Pinheiro e orientada pelo Prof. Dr. Miguel Angel San Miguel Barrera.

**CAMPINAS
2024**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

P655e Pinheiro, André Rodrigues, 1991-
Estudos computacionais de crescimento de prata metálica induzida por
irradiação eletrônica em óxidos ternários / André Rodrigues Pinheiro. –
Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador(es): Miguel Angel San Miguel Barrera.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP),
Instituto de Química.

1. Nanopartículas de prata. 2. Difusão. 3. Feixes de elétrons. I. San Miguel
Barrera, Miguel Angel, 1968-. II. Universidade Estadual de Campinas
(UNICAMP). Instituto de Química. III. Título.

Informações complementares

Título em outro idioma: Computational studies of growth of metallic silver induced by
electronic irradiation on ternary oxides

Palavras-chave em inglês:

Silver nanoparticles

Diffusion

Electron beams

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Miguel Angel San Miguel Barrera [Orientador]

Douglas Henrique Pereira

Luis Henrique da Silveira Lacerda

Leandro Martinez

Nelson Henrique Morgon

Data de defesa: 06-12-2024

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

• ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-4086-7704>

• Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/0752002034547304>

Banca Examinadora

Prof. Dr. Miguel Angel San Miguel Barrera (Orientador)

Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira (ITA)

Prof. Dr. Luis Henrique da Silveira Lacerda (UFSC)

Prof. Dr. Leandro Martinez (Unicamp)

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon (Unicamp)

A ata de defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretária do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno André Rodrigues Pinheiro, aprovada pela Comissão Julgadora em 06 de dezembro de 2024.

τὰ κρυπτὰ Κυρίῳ τῷ θεῷ ὑμῶν, τὰ δὲ φανερά ὑμῖν καὶ
τοῖς τέκνοις ὑμῶν εἰς τὸν αἰῶνα, ποιεῖν πάντα τὰ ῥήματα τοῦ
νόμου τούτου.

LXX

AGRADECIMENTOS

Escrever uma tese é um desafio gigantesco e uma imensa responsabilidade. Sou profundamente grato a Deus por todos os ensinamentos que aprendi a partir da leitura das Sagradas Escrituras e, especialmente, pela redenção em Cristo, que me capacitou a compreender as complexas abstrações da química quântica. Sem essa orientação, este trabalho não teria sido possível.

Agradeço também à minha amada esposa, Tayná, e à minha pequena filha, Sarah, que, com paciência e carinho, me ofereceram todo o suporte necessário durante as muitas noites em claro enquanto eu concluía a escrita desta tese. Seu amor e compreensão foram fundamentais para que eu alcançasse este objetivo. Amo vocês!

Meus pais também têm uma parte importante nos anos de formação, por acreditarem e investirem na minha formação.

Minha sincera gratidão também vai ao meu orientador, Dr. Miguel A. San Miguel, por sua orientação incansável, por compartilhar seu vasto conhecimento e pela confiança depositada em mim ao longo desta jornada. Sua sabedoria e incentivo foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas de pesquisa do Unicamp Materials Simulation Lab, em especial ao Felipe e ao Tiago, sou grato pelas discussões científicas e pelas colaborações. Vocês contribuíram para melhorar a qualidade desta pesquisa e aguçaram o meu faro de pesquisador.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pela parceria nos projetos desenvolvidos (2013/07296-2, 2016/23891-6, 2017/26105-4 e 2020/03780-0).

Agradeço a Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro concedido em termos da bolsa de estudos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - código de Financiamento 001.

Também expresso a minha gratidão à comunidade open source, cujo trabalho colaborativo e generoso forneceu ferramentas essenciais para a realização desta pesquisa. Sem acesso a softwares, este projeto teria sido muito mais desafiador.

Por fim, agradeço ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais, CDMF, ao Centro de Computação John David Rogers, CCJDR-Unicamp, pela disponibilização dos recursos computacionais no qual este trabalho foi totalmente desenvolvido.

RESUMO

Nos últimos anos, o crescimento de nanoestruturas de Ag em superfícies de semicondutores ternários complexos, induzido por irradiação eletrônica, despertou grande interesse na comunidade científica. Esses experimentos motivaram a busca pelos mecanismos responsáveis por essas transformações. Para investigar esses mecanismos, este estudo utilizou a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), conforme implementada na ferramenta computacional VASP, para modelar a estrutura eletrônica dos materiais e compreender os efeitos causados pela irradiação de elétrons.

Com base nesse contexto, foram estudadas as superfícies mais comuns dos semicondutores $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. Por meio desses cálculos, foi possível identificar as características que tornam a superfície (011) do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e as superfícies (011) e (111) do $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ as mais favoráveis ao crescimento de nanoestruturas de prata. Essas características mostraram que os átomos de prata presentes no interior da superfície (011) do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ são mais suscetíveis à difusão e à indução das etapas iniciais para a formação de clusters com propriedades metálicas.

Essas transformações, observáveis no alargamento das primeiras distâncias médias da função de correlação de pares das distâncias Ag-Ag, indicam que a transição cristalina para semicristalina ocorre de forma rápida na superfície (011). Comparado à superfície (111), essa transição ocorre de forma abrupta, apenas quando a superfície absorve uma quantidade significativa de elétrons.

Em contraste, apenas as superfícies (111) e (011) do $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ proporcionaram o crescimento de um cluster com característica metálica, embora o processo que resulta nesse cluster ocorra de maneira distinta ao molibdato de prata (Ag_2MoO_4). Os átomos de Ag que formam o tetraedro metálico provêm tanto da superfície quanto do interior. A transição do estado cristalino para semicristalino ocorre rapidamente, com alterações significativas observadas ao longo das simulações. Essa rápida transição é evidente na função de correlação de pares para as distâncias Ag-Ag e Ag-O, com as distâncias Ag-Ag apresentando valores semelhantes aos observados no bulk de Ag com estrutura $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

A função de correlação de pares para as distâncias Ag-O revela que, à medida que as superfícies absorvem mais elétrons, as distâncias médias tendem a se alargar, resultando em poliedros de coordenação menos coordenados. Além disso, o desvio quadrático médio (MSD) indica a perda de ordem de longo alcance quando 3e são absorvidos pela superfície, o que favorece a formação de clusters de Ag no interior das superfícies (111) e (011). Uma análise topológica das interações Ag-Ag nesses clusters confirma que estruturas com características metálicas emergem no interior dessas superfícies, consolidando a natureza metálica dos clusters formados.

Esses estudos lançam luz ao identificar os principais fatores responsáveis pela formação de clusters metálicos nas superfícies mais estáveis do β -Ag₂WO₄ e β -Ag₂MoO₄ após a absorção de elétrons, destacando como esse efeito é fundamental para a semicristalização das superfícies desses semicondutores.

ABSTRACT

In recent years, the growth of Ag nanostructures on the surfaces of complex ternary semiconductors, induced by electron irradiation, has garnered significant interest within the scientific community. These experiments have motivated the search for the mechanisms responsible for these transformations. To investigate these mechanisms, this study used Density Functional Theory (DFT), as implemented in the VASP computational tool, to model the electronic structure of these materials and elucidate the effects induced by electron irradiation.

In this context, the most common surfaces of the semiconductors $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ and $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ were studied. Through these calculations, it was possible to identify the characteristics that make the (011) surface of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ and the (011) and (111) surfaces of $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ the most favorable for the growth of nanostructures. These characteristics revealed that the silver atoms inside the (011) surface of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ are more susceptible to diffusion and to initiating the early stages of cluster formation with metallic properties.

These transformations, observable in the broadening of the first nearest-neighbor distances in the pair correlation function of Ag-Ag atoms, indicate that the transition from the crystalline to the semi-crystalline state occurs rapidly on the (011) surface. Compared to the (111) surface, this transition occurs abruptly, only when the surface absorbs a substantial number of electrons.

In contrast, only the (111) and (011) surfaces of $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ provided the growth of a metallic cluster, although the process that results in this cluster occurs differently from that observed in silver molybdate (Ag_2MoO_4). The Ag atoms that form the metal tetrahedron originate from both the surface and the bulk. The transition from the crystalline to the semi-crystalline state occurs rapidly, with significant changes observed throughout the simulations. This rapid transition is evident in the pair correlation function for Ag-Ag and Ag-O distances, with the Ag-Ag distances showing values comparable to those observed in bulk Ag with the $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ structure.

The pair correlation function for Ag-O distances reveals that, as the surfaces absorb more electrons, the average distances tend to widen, resulting in less coordinated polyhedra. Furthermore, the mean square deviation (MSD) indicates the loss of long-range

order when three electrons are absorbed by the surface, which favors the formation of Ag clusters within the (111) and (011) surfaces. A topological analysis of the Ag-Ag interactions in these clusters confirms that structures with metallic characteristics emerge within these surfaces, consolidating the metallic nature of the formed clusters.

These studies shed light on the key factors driving the formation of metallic clusters on the most stable surfaces of $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ and $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ after electron absorption, underscoring the fundamental role of this effect in the semi-crystallization of these semiconductor surfaces.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1: Representação esquemática do processo de obtenção de Ag NPs irradiadas com elétrons e por laser fs. Adaptado de Macedo <i>et al</i> ¹⁸	20
FIGURA 2: Esquema representado a função principal da densidade eletrônica. Retirado de Duarte <i>et al</i> ⁴⁵	27
FIGURA 3: Célula unitária simples, com destaque para o conjunto de vetores (a_1 , a_2 e a_3) que consequentemente gera uma rede de Bravais. Adaptado de Kittel ⁵⁶	34
FIGURA 4: Representação da célula unitária do β -Ag ₂ MoO ₄ em função dos poliedros de coordenação [AgO ₆] e [MoO ₄] que compõem a rede.	51
FIGURA 5: Densidade de Estados (DOS) projetado no bulk do β -Ag ₂ MoO ₄ , mostrado os estados dentro do nível de Fermi (linha tracejada), definido como zero. Cálculo realizado com os funcionais de troca e correlação HSE06 e PBE-D3+U em a) e b), respectivamente.	52
FIGURA 6: Possíveis terminações nas duas superfícies mais estáveis do β -Ag ₂ MoO ₄ após relaxação com os clusters que compõem cada terminação.	58
FIGURA 7: Vistas laterais das configurações finais das superfícies (011) e (111) em diferentes valores de NAE: 0, 3 e 5e.....	61
FIGURA 8: Função de correlação de pares computadas por meio das simulações AIMD a 2,0 os para as distâncias Ag-Ag, Ag-Mo e Mo-Mo quando diferentes valores de NAE são absorvidos pelas superfícies (111) e (011) do β -Ag ₂ MoO ₄	63
FIGURA 9: Processo de formação do cluster metálico no interior da superfície (011) do β -Ag ₂ MoO ₄ , em a), enquanto em b) e c) representação do deslocamento quadrático médio e o coeficiente de difusão (D) dos átomos de Ag em função do número de elétrons absorvidos pela superfície.....	64
FIGURA 10: Perfil de energia relativa potencial da superfície (011) em função da absorção de elétrons (NAE).....	66

FIGURA 11: Perfil de energia e estruturas para o processo de difusão Ag-5 quando não há absorção de elétrons (linha na cor preta) e quando são absorvidos 1e (linha na cor vermelha) obtidas por meio dos cálculos NEB. As imagens nas posições superiores rotuladas de I-00, I-02 e I-05 revelam as estruturas inicial, intermediária e final da saída do Ag-5 ao longo da coordenada de reação. 67

FIGURA 12: Representação da superfície (011) em a) quando o sistema está em ambiente neutro e em b) quando foi aplicado um valor de NAE de 20e. Em a) os átomos de Ag encontram-se na forma dos clusters $[AgO_{4.2}Vo]$ e $[AgO_6]$, em conjunto com os seus respectivos ângulos de ligação, enquanto em b) após forte perturbação do sistema os átomos de Ag encontram-se coordenados a $[AgO_{4.2}Vo]$ e $[AgO_{3.3}Vo]$. Em c) o perfil de estiramento das ligações Ag-O está exposto..... 69

FIGURA 13: Cargas Bader e poliedros de coordenação dos átomos de Ag na superfície (011), em a) na ausência de absorção de elétrons e em b) quando são absorvidos 9e. Em c) cargas Bader dos átomos de Ag situados nas duas camadas mais expostas em função do número de elétrons absorvidos..... 72

FIGURA 14: Análise topológica da densidade eletrônica dos dímeros formados no interior da superfície (110) é apresentado em (A). Os valores de densidade eletrônica (ρ_r) e do Laplaciano ($\nabla^2\rho$) em unidades atômicas nos Pontos Críticos de Ligação (BCPs) são relatados. Em (B) e (C), são mostrados os valores correspondentes para a interação Ag-Ag, com distâncias de 2,74 Å e 2,73 Å, respectivamente. As linhas de contorno são representadas por linhas tracejadas, enquanto o campo gradiente por linhas contínuas. 73

FIGURA 15: Representação esquemática da geometria das terminações Z^+ e Z^- das superfícies de $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$: (001), (011), (110) e (111), ilustradas em A, B, C e D, respectivamente. As esferas cinza, azul e vermelha representam os átomos de prata, tungstênio e oxigênio, respectivamente..... 82

FIGURA 16: Vistas laterais das configurações finais das superfícies (111), (001), (011) e (110) do $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ quando diferentes valores de elétrons são absorvidos..... 83

FIGURA 17: Deslocamento quadrático médio para as superfícies (001), (011), (110) e (111) ao longo das simulações AIMD quando diferentes valores de elétrons são absorvidos NAE. 84

FIGURA 18: Função de correlação de pares obtidos por meio das simulações AIMD sob incidência de elétrons e tempo de 2.0 ps para as distâncias Ag-Ag nas diferentes superfícies do β -Ag ₂ WO ₄	85
FIGURA 19: Configurações representativas das superfícies (011) e (111) para NAE de 0 e 5e em (a) e (c), respectivamente. Em (b) e (d), são mostradas as distâncias Ag-Ag do tetraedro formado internamente na superfície.....	86
FIGURA 20: Cargas de Bader dos átomos de Ag mais externos foram analisadas para as superfícies (A) (011), (B) (001) e (C) (111). Nos gráficos à esquerda, observa-se a variação dessas cargas em função do número de elétrons absorvidos (NAE), considerando diferentes átomos de prata (Ag2, Ag4, Ag5, Ag7, Ag8, Ag9). À direita, os modelos das superfícies mostram (I) o estado inicial (NAE = 0) e (II) após a absorção de 5 elétrons (NAE = 5e). As representações estruturais destacam os diversos poliedros de coordenação de Ag, como [AgO ₄], [AgO ₃] e [AgO ₂], com uma codificação de cores consistente com os átomos correspondentes nos gráficos à esquerda.	88
FIGURA 21: Cargas Bader dos átomos de Ag que compõem os clusters formados nas superfícies (011) e (111), em conjunto com o mapa topológico da densidade de carga das interações Ag-Ag, com os valores de densidade eletrônica e laplaciano em unidades atômicas nos pontos críticos de ligação (BCP).	90

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Energia de superfícies (γ_{surf}) para as terminações possíveis das facetas (111) e (011) do β -Ag ₂ MoO ₄	55
TABELA 2: Distâncias Ag-Ag e energia de interação COHP para diferentes pares de Ag nos clusters formados na superfície (011) do β -Ag ₂ MoO ₄	74
TABELA 3: Energia de superfície (γ_{surf}), número de ligações quebradas (N_b), e densidade de ligações quebradas (D_b) para as diferentes terminações superficiais do β -Ag ₂ WO ₄ ..	80
TABELA 4: Clusters de Ag e densidade de átomos de prata (D_{Ag}) para as superfícies do β -Ag ₂ WO ₄	81

LISTA DE ABREVIações

Sigla	Significado
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
GGA	Aproximação do gradiente generalizado
LDA	Aproximação da densidade local
HK	Hohenberg-Kohn
PBE	Funcional de Troca e Correlação -Perdew, Burke e Ernzerhoff
PBE+D3	Funcional PBE com correções de Grimme D3
ZB	Zona de Brillöuin
MP	Método de Monkhorst e Pack para amostragem de pontos-k
PAW	Método de aproximação da função de onda
QTAIM	Teoria Quântica de Átomos e Moléculas
CP	Pontos Críticos
BCP	Ponto crítico de ligação
BOMD	Dinâmica molecular Born-Oppenheimer
NVT	Ensemble onde a temperatura, o número de moléculas e o volume são mantidos constantes
V_o	Vacâncias de oxigênio
D	Coeficiente de difusão D
MSD	Deslocamento quadrático médio
AIMD	Dinâmica molecular ab-initio
NAE	Número de elétrons absorvidos
COHP	População de Hamilton par Orbital de Cristal

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: Introdução	19
1.1 <i>Motivação</i>	19
CAPÍTULO 2: Objetivos	24
CAPÍTULO 3: Metodologia	25
3.1 <i>Fundamentação teórica</i>	25
3.1.1 <i>Teoria do Funcional de Densidade</i>	26
3.1.2 <i>Teoremas de Hohenberg e Kohn</i>	27
3.1.3 <i>Esquema de Kohn-Sham</i>	28
3.1.4 <i>Funcionais de Troca e Correlação</i>	30
3.2 <i>Cálculos de estrutura eletrônica em Sólidos e superfícies</i>	33
3.3 <i>Descrição dos elétrons: Método PAW</i>	36
3.4 <i>Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)</i>	37
3.5 <i>Dinâmica Molecular Quântica</i>	40
CAPÍTULO 4: Detalhes computacionais	44
CAPÍTULO 5: Transformações Estruturais e Eletrônicas Induzidas por Irradiação de elétrons em β-Ag₂MoO₄: Insights Atomísticos Sobre a Formação de Nanopartículas de Ag	48
5.1 <i>Introdução</i>	48
5.2 <i>Resultados</i>	51
5.2.1 <i>Estrutura eletrônica do bulk do β-Ag₂MoO₄</i>	51
5.2.2 <i>Superfícies</i>	54
5.2.2.1 <i>Estabilidade da superfície e características estruturais</i>	54
5.2.3 <i>Efeitos estruturais à temperatura ambiente</i>	59
5.2.4 <i>Estágios iniciais para o crescimento de Ag metálica</i>	66
5.2.5 <i>Efeitos eletrônicos dos sistemas perturbados</i>	70

5.3 <i>Conclusão</i>	75
CAPÍTULO 6: Insights mecanísticos sobre a formação de Nanopartículas de Ag	77
6.1 <i>Introdução</i>	77
6.2 <i>Resultados</i>	79
6.2.1 <i>Estrutura de superfície dos sistemas não perturbados</i>	79
6.2.2 <i>Efeitos dinâmicos de simulações de dinâmica molecular ab-initio (AIMD)</i>	82
6.2.2.1 <i>Estágios iniciais da formação de nanopartículas de Ag</i>	82
6.2.3 <i>Efeitos eletrônicos</i>	87
6.3 <i>Conclusão</i>	92
CAPÍTULO 7: Considerações Finais e Perspectivas	94
Referências Bibliográficas	96
Material Anexo	111

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo, abordaremos algumas características principais dos óxidos nos quais foram observados o crescimento de nanoestruturas metálicas, investigaremos os mecanismos responsáveis por esse fenômeno e discutiremos as características desses semicondutores.

1.1 MOTIVAÇÃO

A interação entre elétron e matéria é fundamental para várias técnicas de análise de materiais, como a microscopia eletrônica, que transformou a ciência dos materiais ao permitir a caracterização detalhada de nanomateriais. Especificamente, a microscopia eletrônica explora fenômenos quânticos, envolvendo a interação de um feixe de elétrons acelerados com a matéria. Essa interação representa um campo promissor na ciência moderna devido ao desafio significativo de prever a resposta material à passagem de elétrons¹.

A capacidade de controlar a estrutura da matéria em nível molecular possibilitou o desenvolvimento de novos conceitos e ferramentas, o que levou a avanços sem precedentes na descrição da interação elétron-matéria. A descrição mecânico-quântica dos elétrons como férmions, governados pelo princípio de exclusão de Pauli e sua descrição no espaço de momentos, é essencial para a física e a química, pois está no centro das reações moleculares¹.

A passagem de elétrons na microscopia eletrônica de transmissão fornece um conhecimento único sobre a natureza das interações do feixe de elétrons com a matéria. Sabe-se que os elétrons acelerados no vácuo podem provocar alterações no material investigado, frequentemente levando a transformações *in situ* do sólido em questão. Essas modificações ocorrem devido à alta energia dos elétrons, causando instabilidade nas ligações químicas e, conseqüentemente, modificando a estrutura do material¹.

O $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, um óxido ternário complexo, foi investigado com essa metodologia, revelando crescimento de Ag metálica na superfície do semicondutor². No geral, a família dos tungstatos metálicos (Ag_2WO_4) destaca-se por sua ampla aplicabilidade em diversas áreas, como fotocatalise, catalise, fotoluminescência, efeitos

antiviral e antibactericida³⁻¹⁶. O polimorfismo é uma característica marcante desta família, com formas como as fases β e γ diferindo significativamente da fase α em termos de propriedades cristalinas e estruturais¹⁷.

Essa diferenciação entre as três fases é interessante, pois, embora compostas por poliedros de coordenação local $[\text{AgO}_x]$ e $[\text{WO}_y]$, os graus de distorção variam, influenciando as posições relativas dos átomos e os comprimentos e ângulos de ligação. A interação entre os átomos da rede, juntamente com o encurtamento e alongamento das ligações Ag-O e W-O leva à flexão dos ângulos de ligação e à rotação dos clusters locais, responsáveis pelas propriedades distintas das fases dos tungstatos metálicos (Ag_2WO_4)¹⁸. O polimorfismo no Ag_2WO_4 gera estruturas complexas o que despertam interesse científico e tecnológico.

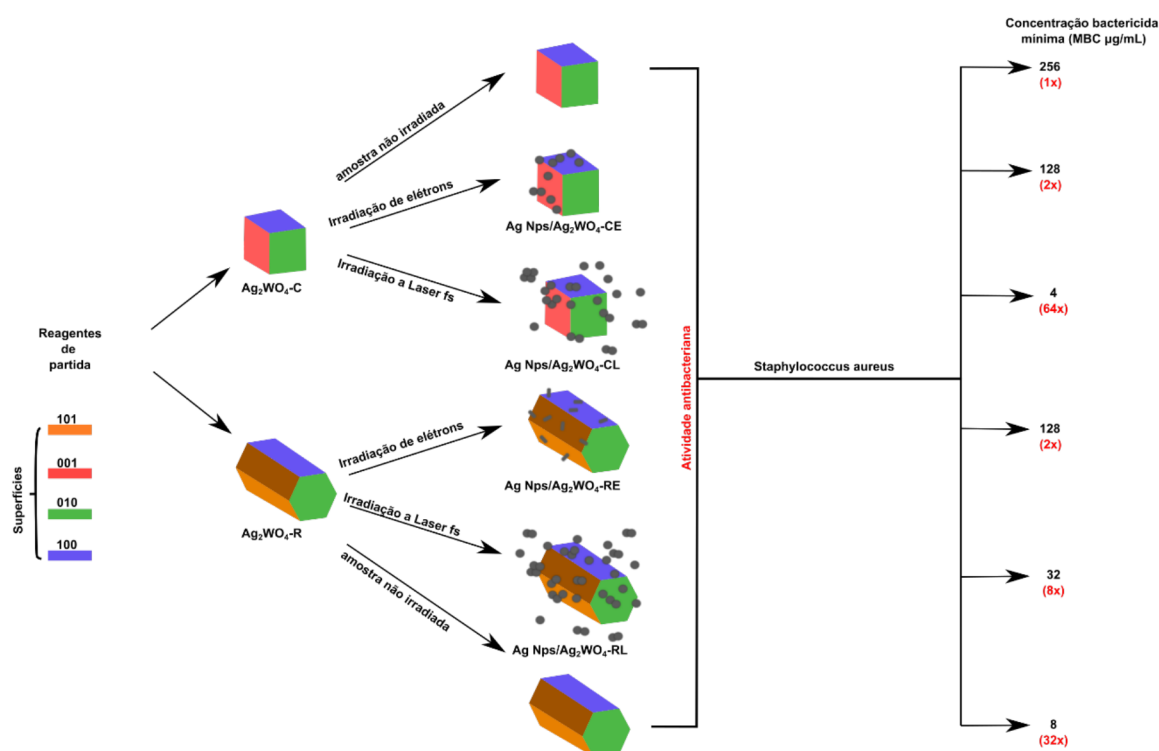


Figura 1: Representação esquemática do processo de obtenção de Ag NPs irradiadas com elétrons e por laser fs. Adaptado de Macedo *et al*¹⁸.

A complexidade estrutural da fase α leva a aplicações em diversas áreas, sendo significativamente afetada pela passagem de elétrons de alta energia. Por exemplo, o efeito antibactericida do α - Ag_2WO_4 foi demonstrado quando irradiado por laser de femtossegundo (fs)¹⁹ mostrando uma melhora de 32 vezes nas propriedades bactericidas comparado ao material não irradiado (**Figura 1**). Além disso, quando combinado com quitosana e irradiada por fs, células de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, e o vírus causador da Covid-19, o SARS-CoV-2, foram eliminados por contato²⁰.

Esses processos têm como ponto de partida a difusão e remoção dos átomos de Ag mais internos, levando à distorção e quebra de simetria cristalina, polarizando os clusters e facilitando a formação de estados eletrônicos excitados²¹. Por consequência, os átomos de Ag são reduzidos a prata metálica.

Estudos demonstraram que os átomos de Ag mais externos nas superfícies mais estáveis do α -Ag₂WO₄ são mais susceptíveis à difusão, enquanto os mais internos não são²². A estabilidade da rede cristalina do α -Ag₂WO₄ depende diretamente da ligação local, com diferença mínima entre formas cristalinas e amorfas devida à semelhança dos arranjos dos poliedros^{21,23,24}.

A passagem de elétrons de alta energia na superfície de semicondutores pode seguir outros mecanismos, como espalhamento inelástico, excitações de fônons e excitação de plasmons e espalhamento elástico, considerados processos clássicos de perda de energia²⁵. Processos como radiólise (danos por ionização), efeito de deslocamento (*knock on*) e absorção de elétrons também podem ocorrer.

O processo de redução dirigido pela absorção e radiólise, conhecido como espalhamento inelástico, ocorre quando elétrons com energia igual ou superior ao band-gap incidem verticalmente sobre a superfície de um semicondutor²⁶. Essa incidência provoca a formação de pares elétron-buraco nas bandas de condução e valência, facilitando a redução dos átomos da parte inferior da banda de condução. Um exemplo de semicondutor que pode ser reduzido por esse processo é o BiOCl, que sofre redução quando elétrons com energia superior ao band-gap incidem sobre ele. Em contraste, o efeito de deslocamento “*knock-on*” (espalhamento elástico) acontece quando um feixe de elétrons de alta energia desloca núcleos atômicos por meio de colisões frontais entre os elétrons incidentes e os núcleos, resultando na perda de ordem cristalina^{26,27}. Além disso, o deslocamento atômico é influenciado pela voltagem de aceleração durante a irradiação por TEM ou FE-SEM o que pode levar à formação de clusters metálicos nas superfícies de semicondutores ternários, como o α -Ag₂WO₄.

Nem todos os óxidos membros da família dos tungstatos metálicos foram extensivamente estudados por essa metodologia; o β -Ag₂WO₄ é um exemplo que merece destaque. Este semicondutor é caracterizado por ser estruturalmente formado por clusters bipiramidais trigonais [AgO₅] e octaedros distorcidos [AgO₆] para os átomos de

Ag e clusters tetraédricos e bipiramidais trigonais $[WO_4]$ e $[WO_5]$, para os átomos de tungstênio respectivamente^{17,28}. Essa composição confere propriedades únicas a essa fase metaestável, como a maior eficiência fotocatalítica na degradação de corante orgânico azo X3B, do fenol e de Amiolida, quando comparado com a sua contraparte estável^{12,17}. As propriedades antibactericidas da fase β também são superiores, visto que é capaz de eliminar células de *Staphylococcus aureus* resistente à metilicina¹⁷.

Além disso, a fase β tem se mostrado promissora no crescimento de nanoestruturas de prata (Ag) sob irradiação por TEM e FE-SEM^{18,28}. A difusão e nucleação de prata ocorrem de forma mais rápida nesta fase do que na fase α ²⁸. Apesar disso, estudos de primeiros princípios sobre esse semicondutor são escassos em comparação com sua contraparte estável.

Outra família promissora de semicondutores é representada pelos molibdatos de prata (Ag_2MoO_4), que apresentam uma gama de propriedades físico-químicas significativas, como fotoluminescência^{29,30}, conversão de energia solar, armazenamento de energia³¹, propriedades óptica e divisão eletroquímica do CO_2 ³²⁻³⁴. Além disso, o Ag_2MoO_4 demonstra excelente desempenho foto-físico e atividade fotocatalítica sob luz UV^{35,36}, além de ser um eficaz bactericida, devido à formação de espécies reativas de oxigênio (ROS)³⁵.

A produção de espécies reativas de oxigênio está diretamente ligada à capacidade fotocatalítica de um material, que por sua vez depende do arranjo atômico dos microcristais. Esse comportamento foi evidenciado recentemente, quando microcristais de Ag_2MoO_4 foram sintetizados usando três diferentes solventes, resultando em alterações morfológicas dos microcristais³⁷. O emprego de métodos de primeiros princípios mostrou que a superfície (001) predomina em todas as morfologias, tornando-a mais propensa à formação de ROS, o que leva ao estresse oxidativo em bactérias Gram-negativas.

A passagem de elétrons energéticos no β - Ag_2MoO_4 resultou no crescimento de nanopartículas de prata (Ag NPs), com os defeitos produzidos estando diretamente associados ao tempo de exposição³⁸. Isso sugere que a formação de filamentos de prata nas superfícies do β - Ag_2MoO_4 ocorre de maneira distinta em comparação com os tungstatos metálicos.

Outros semicondutores também foram estudados com metodologia semelhante^{10,19,22,28,39-44}, mas esta tese de doutorado concentra-se na identificação dos átomos de Ag mais propensos a iniciar o processo de difusão superfície, determinando as barreiras energéticas desses processos. O estudo também considera o efeito do feixe de elétrons irradiados nos processos de difusão e os mecanismos de crescimento de prata metálica nas superfícies mais expostas dos materiais $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e o $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Capítulo 2

Objetivos

O presente trabalho propõe compreender, de uma perspectiva de primeiros princípios, os efeitos subjacentes que induzem a formação de prata metálica nas superfícies dos seguintes semicondutores: $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e o $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, e como esses processos ocorrem de forma distintas, conforme observado experimentalmente. Para isso, os seguintes objetivos devem ser alcançados:

1. **Obtenção de modelos atomísticos:** Desenvolver modelos atomísticos do bulk e das superfícies mais estáveis do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ e $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Determinar a estrutura de bandas e, em particular, o *band-gap* de cada sistema. Analisar a distribuição eletrônica dentro do material mediante análise QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*), caracterizando as ligações químicas nos poliedros de coordenação dos átomos Ag-O e M-O onde (M = Mo e W). Considerar o efeito da irradiação de elétrons nas distribuições eletrônicas e analisar as distorções estruturais induzidas.
2. **Identificação de átomos de prata:** Identificar os átomos de Ag mais prováveis de iniciar o processo de difusão até o exterior de cada superfície e determinar as barreiras energéticas desses processos. Considerar o efeito do feixe de elétrons irradiado nos processos de difusão.
3. **Análise das propriedades estruturais e eletrônicas:** Analisar as propriedades estruturais e eletrônicas desses materiais após a formação de nanoestruturas de Ag. O processo de difusão de prata metálica produz um número significativo de vacâncias, modificando as propriedades intrínsecas do material.

Capítulo 3

Metodologia Computacional

Este capítulo apresenta alguns conceitos basilares das teorias que fundamentam os métodos empregados nesta tese. Portanto, não haverá grande rigor matemático na demonstração das equações fornecidas ao longo do texto. O objetivo é ser sucinto e simples, mas, ao mesmo tempo, exata na descrição das teorias e conceitos estudados.

3.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Desde o início do século XX, um dos temas centrais na física tem sido o estudo de sistemas de partículas interagentes, como átomos e moléculas. Esses sistemas podem ser descritos matematicamente pela equação de Schrödinger independente do tempo, que, para um sistema de N partículas, é expressa da seguinte forma:

$$\left[\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{|x_i - x_j|} \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad 3.1$$

onde o vetor $\vec{r}$ é descrito como: $\vec{r} = ((x_i, \sigma_i), \dots, (x_N, \sigma_N))$, onde x_i é a posição da partícula e σ_i o spin. Os termos à esquerda da equação (3.1) formam o operador Hamiltoniano ($\hat{H}$) do sistema, composto pelos operadores de energia cinética ($\hat{T}$), potencial externo ($\hat{V}$) e interação coulombiana ($\hat{U}$), representado o primeiro, segundo e terceiro termos, respectivamente.

A energia total do sistema é descrita como o valor esperado do operador Hamiltoniano. No entanto, calcular os valores esperados dos operadores de energia cinética, da interação coulombiana e do potencial externo resulta em uma formulação matemática complexa. Essa complexidade surge da dependência de 3N incógnitas, o que torna inviável uma solução analítica exata para sistemas com muitas partículas.

Solucionar essa complexidade matemática é possível por meio dos métodos perturbativos e das funções de Green. No entanto, é importante destacar que, apesar de eficazes, esses dois métodos são onerosos devido ao elevado custo computacional demandado, especialmente no estudo de sistemas heterogêneos.

Assim, alternativamente ao método direto, associado com a função de onda, surge nos anos de 1960, uma alternativa viável: a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Diferente dos métodos mecânico quântico tradicionais, a DFT adota a densidade eletrônica como variável fundamental. Embora foi apenas com Hohenberg e Kohn que qualquer propriedade do estado fundamental pode ser determinada a partir da densidade eletrônica.

3.1.1 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

Historicamente, a utilização da densidade eletrônica como descritor de um sistema eletrônico teve origem no início do século XX, quando Drude aplicou a teoria dos gases a metais. Desde então, diversos modelos teóricos foram propostos e desenvolvidos, incluindo os de Drude, Sommerfeld, Thomas, Fermi e Dirac. Particularmente, o modelo de Thomas-Fermi se destacou por ser o primeiro a permitir o cálculo da energia eletrônica total a partir da densidade⁴⁵.

O modelo de Thomas-Fermi é baseado no modelo de gás de elétrons uniforme. Nesse modelo, os elétrons são considerados elementos não interagentes e não sujeitos à ação de nenhuma força externa, como campos elétricos ou magnéticos. No contexto do modelo de Thomas-Fermi, a equação de Schrödinger, com o emprego do modelo de gás de elétrons uniforme e não interagente, simplifica-se, resultando em uma versão mais simples e matematicamente tratável, a equação de onda.

Ao resolver a equação de onda e levar em consideração uma distribuição de elétrons nos níveis de energia Kelvin, tanto a densidade eletrônica quanto a energia cinética de um único elétron pode ser computada e, posteriormente, a densidade de energia cinética do sistema pode ser obtida. A energia total, levando em consideração a abordagem de Thomas e Fermi, consideraram a interação clássica de Coulomb e o campo externo como fatores para obter a energia total do sistema eletrônico⁴⁶.

Assim, a energia resultante é dependente da função densidade eletrônica, denominada funcional densidade. Contudo, o modelo de Thomas Fermi, por sua simplicidade, ignora os efeitos de troca e correlação entre os elétrons, o que dificulta o seu emprego direto. Em 1964, Hohenberg e Kohn, inspirados no modelo de Thomas-Fermi, romperam com as restrições até então presentes nesse modelo.

3.1.2 TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN

Os teoremas propostos por Hohenberg e Kohn tinham o objetivo de responder à questão que surgiu com o modelo de Thomas-Fermi: é possível garantir que a densidade eletrônica de um potencial eletrônico seja única? A resposta a essa questão foi sugerida em 1964, quando Hohenberg e Kohn propuseram seus dois teoremas⁴⁷.

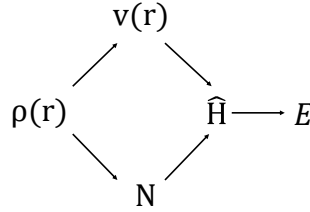


Figura 2: Esquema representado a função principal da densidade eletrônica. Retirado de Duarte *et al*⁴⁵.

O primeiro teorema ressalta que uma densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo, o número de elétrons N e o Hamiltoniano do sistema eletrônico. O esquema apresentado na **Figura 2** mostra a dependência das variáveis à densidade eletrônica $\rho(r)$ ⁴⁵.

A energia E , por ser solução da equação de Schrödinger, também é, por sua vez, dependente da densidade eletrônica, conforme pode ser visto:

$$E = E_v[\rho], \quad 3.2$$

o índice v evidencia a dependência com relação ao potencial externo $v(r)$. O segundo teorema, por sua vez, evidencia que na existência de qualquer aproximação para a densidade eletrônica, a energia total sempre será maior do que a energia exata do sistema – princípio variacional. A partir do explícito, um funcional universal pode ser definido:

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle. \quad 3.3$$

Ademais, destaca-se que a partir de uma densidade eletrônica $\tilde{\rho}(r)$ pode-se definir o seu próprio potencial externo e, por fim, uma função de onda. Essa função de onda pode ser utilizada como uma função tentativa para um dado potencial externo. Assim, de acordo com o princípio variacional:

$$E_o = E_v[\rho] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr. \quad 3.4$$

Os teoremas de Hohenberg e Kohn asseguram que a densidade eletrônica é um parâmetro fundamental para a descrição de um sistema eletrônico. No entanto, eles não

permitem calcular diretamente a energia do sistema. Esse avanço só se tornou possível com a descrição matemática proposta por Kohn e Sham em 1965.

3.1.3 ESQUEMA DE KOHN-SHAM

Os teoremas de Hohenberg e Kohn permitem a descrição de um sistema eletrônico a partir da densidade eletrônica. No entanto, esses teoremas não garantem uma metodologia para calcular as energias. Assim, W. Kohn e L. J. Sham propuseram um conjunto de equações nas quais um sistema de elétrons interagentes foi substituído por um sistema de elétrons não interagentes, sujeitos a um potencial efetivo que descreve o sistema original de elétrons interagentes⁴⁸.

No esquema de Kohn-Sham, a densidade da energia total é formada por três termos, a saber: a energia cinética, a interação e o potencial, conforme evidenciado na equação a seguir:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U[\rho]. \quad 3.5$$

A partir da equação 3.5, é possível organizar a equação em termos de cada tipo de energia. A primeira trata-se da energia cinética, que é dividida em dois tipos: a energia cinética das partículas independentes e a energia cinética de correlação. O funcional da energia cinética é expresso pela seguinte equação:

$$T_s[\rho] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) d^3r, \quad 3.6$$

onde ϕ_i corresponde a função de onda de cada partícula. A energia cinética de correlação, por sua vez, trata da diferença entre a energia cinética total e $T_s[n]$, assim a equação a seguir pode ser escrita da seguinte forma:

$$T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[v]. \quad 3.7$$

O termo U , corresponde a uma soma das interações entre os elétrons, e é escrita por $U_H[n]$, a qual a parte principal é a energia de Hartree. A energia de interação U é definida como:

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad 3.8$$

o termo $\rho(r)$ representa a densidade eletrônica em relação a uma posição r . Além do mais, a equação acima apresenta a interação entre cada um dos elétrons que compõem o

sistema e a densidade de carga média entre todos os elétrons do sistema. Ademais, o termo U_{xc} aparece por razão da substituição de U por U_H .

Portanto, conhecendo os funcionais $T_s[\rho]$ e $U_H[\rho]$, é possível organizar o funcional de energia total, conforme se apresenta na equação a seguir:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad 3.9$$

onde $E_{xc}[\rho]$ representa a energia de troca e correlação, a qual está associada com a energia de correlação e o termo U_{xc} . Assim, todos os termos concernentes a energia de troca e de correlação, como também a diferença da substituição de um sistema interagente por um não-interagente estão presentes em $E_{xc}[\rho]$.

Ao tomar como base a densidade eletrônica para descrever sistemas de muitos elétrons e de acordo com o segundo teorema de Hohenberg e Kohn, a densidade eletrônica do sistema minimiza o funcional de energia total.

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = 0 \quad 3.10a$$

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + v[n, r] + v_H[n, r] + v_{xc}[n, r] = 0, \quad 3.11$$

em 3.11 o terceiro, o quarto e o quinto termo são referentes ao potencial produzido pelos núcleos dos átomos do sistema, de Hartree e o de troca e correlação, respectivamente.

Agora, ao tomar como base um sistema composto por elétrons não interagentes, o funcional de energia dependerá apenas da energia cinética de cada partícula e do potencial. O termo de interação U não existe nesta configuração. O processo de minimização da energia do sistema de elétrons não interagentes produzirá um potencial arbitrário que reproduzirá o mesmo resultado do sistema interagente.

A ideia de Kohn e Sham foi empregar um sistema não interagente, dirigido por um potencial arbitrário, de modo a determinar a densidade do estado fundamental do sistema interagente. Nessa situação, a densidade é da mesma ordem em ambos os casos.

O sistema de elétrons não interagentes pode, então, ser resolvido por meio da equação de Schrödinger, afinal, é um sistema de partículas independentes. Assim, a equação para cada partícula toma a forma:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s[\rho, r] \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r), \quad 3.12$$

onde $v_s[\rho, r]$ é dado por:

$$v_s[\rho, r] = v(r) + v_H[\rho, r] + v_{xc}[\rho, r], \quad 3.13$$

onde os termos $v_H[\rho, r]$ e $v_{xc}[\rho, r]$ representam o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação, respectivamente. Assim, a partir da solução da equação 3.11, é possível determinar a densidade eletrônica $\rho(r)$, a qual é representada da seguinte forma:

$$\rho(r) = \rho_s(r) = \sum_i^N f_i |\phi_i(r)|^2, \quad 3.14$$

onde que f_i pode assumir os valores de 0 ou 1 e representam a ocupação do i -ésimo orbital.

A solução do esquema Kohn-Sham pode ser alcançada por meio de um sistema autoconsistente. A partir do conhecimento do potencial de troca e correlação, é possível encontrar a densidade eletrônica do sistema e, assim, obter a solução da equação de Schrödinger.

Neste contexto, o uso da densidade eletrônica como elemento descritor de um sistema molecular foi alcançado. Contudo, os problemas associados à interação eletrostática entre os elétrons em um sistema de muitos elétrons persistiram⁴⁹. Essa interação resulta em efeitos quânticos de grande complexidade, que muitas vezes não podem ser descritos matematicamente com grande precisão. Por essa razão, diversos funcionais de troca e correlação foram propostos ao longo dos anos, cada um com as suas próprias vantagens e limitações⁵⁰.

3.1.4 FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

A primeira aproximação para descrição do funcional de troca e correlação foi a LDA (*Local Density Approximation* – Aproximação da Densidade Local) proposta por Kohn e Sham⁴⁸. Nesta aproximação, a densidade eletrônica local no entorno de um dado ponto no espaço de um sistema eletrônico não homogêneo varia lentamente com relação à posição. Nestas condições, a energia de troca é uma integral em todo o espaço, enquanto a energia de correlação, por não possuir uma função analítica conhecida, é obtida a partir de métodos de correlação eletrônica^{51,52}.

A LDA fornece resultados exatos no limite da uniformidade do sistema. Embora seja restrito a sistemas em que a densidade de carga varia lentamente com relação à posição, a LDA tem mostrado resultados promissores em frequências vibracionais e propriedades estruturais conforme relatado na literatura^{53,54}. No entanto, para sistemas com uma distribuição eletrônica significativamente não homogênea, a LDA é imprecisa em relação a propriedades eletrônicas, como o *band-gap* de energia em sólidos⁵⁵.

Correções dos erros oriundos da não homogeneidade da densidade eletrônica, especialmente em sistemas moleculares, levou o desenvolvimento de funcionais que incluíam derivadas da densidade na aproximação corrigida por gradiente. O mais popular destas correções é a GGA (*Gradient Generalized Approximation* – Aproximação do Gradiente Generalizada). De forma geral, os funcionais GGA são do tipo:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r, \quad 3.15$$

sendo que a principal diferença entre os funcionais com esta aproximação é a mudança na função f escolhida.

Em comparação a LDA, os funcionais GGA tendem a melhorar a descrição das energias totais, energias de ionização e barreiras de energia. Além disso, os funcionais GGA favorecem mais a não homogeneidade da densidade eletrônica.

No geral, a função f tem de ser parametrizada tomando como base funções analíticas. Um dos funcionais mais populares é o PBE⁵⁶ (**P**erdew, **B**urke e **E**rnzerhof), onde o termo de troca é definido como:

$$E_x^{PBE} = \int -\frac{3}{4} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} F_x^{PBE}(\rho, |\nabla\rho) \rho(r) d^3r, \quad 3.16$$

onde a função F_x^{PBE} representa o fator de aprimoramento da troca, isto é, quanto a troca de energia é aprimorada com relação a LDA para uma dada densidade eletrônica:

$$F_x^{PBE}(\rho, |\nabla\rho) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}. \quad 3.17$$

Os parâmetros k , μ são apresentados como valores numéricos para $k = 0,804$ e $\mu = 0,21951$, respectivamente. Enquanto s trata-se um gradiente de densidade reduzido sem dimensão⁵⁶.

O termo de correlação, por sua vez, é escrito como:

$$E_c^{PBE}[\rho] = \int \epsilon_c^{PBE}(\rho, |\nabla\rho)\rho(r)d^3r. \quad 3.18$$

Os resultados obtidos com essa parametrização mostraram-se mais eficazes na descrição da energia de ligação de moléculas e da atomização, quando comparados com os resultados alcançados por funcionais LDA. Para sólidos cristalinos, o funcional PBE descreve melhor os parâmetros de rede e as propriedades magnéticas de diferentes metais⁵⁷. Todavia, as propriedades geométricas das moléculas não são bem descritas, de forma sistemática, por esse funcional.

Assim, os funcionais de troca e correlação têm evoluído significativamente, sendo uma área em pleno desenvolvimento. Em especial, destacam-se os funcionais híbridos, por reduzirem algumas das falhas provenientes da DFT, a saber, a autointeração eletrônica, introduzida pelo potencial de Hartree. Como é de conhecimento, os funcionais do tipo GGA e LDA tendem a não cancelar efetivamente o efeito de troca como o método Hartree-Fock. Consequentemente, os funcionais de densidade produzem resultados não físicos por exemplo a subestimação do band-gap de energia⁵⁸.

A solução empregada para reduzir os erros associados aos funcionais do tipo GGA e LDA é utilizar funcionais híbridos, que combinam uma fração de troca não local do tipo Hartree-Fock com uma parte semilocal convencional⁵⁹.

Esse tipo de aproximação foi introduzido por Becke em 1993⁶⁰, quando ele sugeriu que o termo de troca e correlação híbrido pode ser obtido a partir de uma combinação linear do termo de troca exata com um termo de troca e correlação de outro funcional. Por exemplo, o E_{xc}^{PBE} , é derivado por meio da aproximação do gradiente generalizado.

Outro exemplo de funcional híbrido amplamente utilizado é o HSE (Heyd-Scuzeria-Ernzerhof)⁶¹. O diferencial dele é a separação da interação em duas partes, conforme pode ser observado em 3.19:

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r}, \quad 3.19$$

onde que o $\text{erfc}(\omega r)$ é dado por $1 - \text{erf}(\omega r)$.

Além do mais, o primeiro e segundo termo apresentado em 3.19 descrevem os termos de curto e longo alcance. Sendo que o termo de longo alcance, se cancela com o termo de troca, isso produz, de modo preciso, a dependência do termo de curto alcance com o Hartree-Fock⁶¹. Assim, o funcional de troca e correlação do HSE06 pode ser encontrado da seguinte forma:

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}. \quad 3.20$$

Os termos apresentados em 3.20 como o α e ω representam tanto o parâmetro de mistura quanto o de ajuste para o controle de curto alcance da interação. Os valores associados a esses termos, especificamente para o HSE06 são 0,25 e 0,206 para α e ω , respectivamente.

3.2 CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA EM SÓLIDOS E SUPERFÍCIES

Um sólido cristalino é definido como um arranjo de átomos, moléculas ou íons organizados de forma a produzir uma rede tridimensional periódica e regular, conhecida como rede cristalina. A disposição de pontos na rede representa, a posição dos constituintes que formam o sólido conceitualmente.

A geometria desses arranjos resulta da interação química entre os constituintes que compõem o sólido, de modo que a estrutura final minimiza a energia de interação entre os elementos do sistema, o que resulta em uma configuração final estável. Além disso, a disposição de pontos no espaço tridimensional pode ser descrita por uma unidade básica, chamada célula unitária, que é a menor porção da rede cristalina capaz de replicar toda a estrutura no espaço.

Em termos matemáticos, uma célula unitária é definida pelo conjunto de vetores a_1 , a_2 e a_3 , denominados de vetores cristalográficos, os quais formam um sólido cristalino por meio de um vetor de translação R_n , que pode ser escrito da seguinte forma:

$$R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3, \quad 3.21$$

onde os termos n_1, n_2 e n_3 representam um conjunto de inteiros. A **Figura 3** exibe os vetores cristalográficos que produzem as células unitárias e, por conseguinte, sólidos cristalinos com essas estruturas.

A equação 3.21 mostra que em uma rede Bravais, os pontos são geometricamente semelhantes e regulares, de maneira que o vetor de translação R_n dirige um ponto da rede para outro por meio de uma operação de translação. Assim, a energia potencial que descreve as interações elétron-elétron e elétron-núcleo, consequentemente também segue a periodicidade da rede:

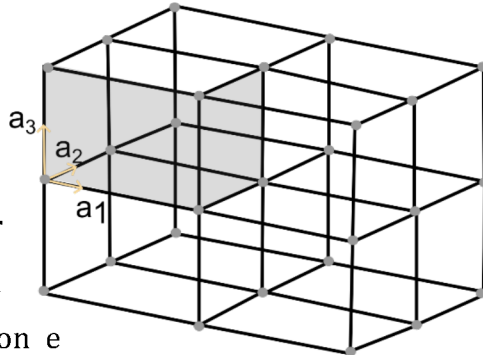


Figura 3: Célula unitária simples, com destaque para o conjunto de vetores $\{a_1, a_2$ e $a_3\}$ que consequentemente gera uma rede de Bravais. Adaptado de Kittel⁵⁶.

$$V(r + R_n) = V(r). \quad 3.22$$

A partir dessa definição de contorno, é possível converter um cristal “infinito” em um sistema finito, como a célula unitária. Dessa forma, pode-se definir um operador $\hat{H}_{crist}$ de modo a descrever os estados eletrônicos em um determinado sólido

$$\hat{H}_{crist}\psi_{i,k}(r) = E\psi_{i,k}(r). \quad 3.23$$

Contudo, alguns problemas intrínsecos estão associados aos sistemas sólidos, como a necessidade de calcular a função de onda eletrônica para cada elétron do sistema. Dado que essa função se estende por todo o sólido, a descrição detalhada torna-se inviável devido ao grande número de elétrons envolvidos. Esses detalhes, no entanto, foram contornados pela formulação de Bloch.

No teorema de Bloch, a função de onda eletrônica é expressa como um produto de ondas planas com uma função que representa a periodicidade da rede

$$\psi_{i,k}(r) = e^{iK \cdot r} u_{i,k}(r). \quad 3.24$$

O índice i representa o índice de banda associado a um conjunto de autovalores calculados pelas equações de Kohn e Sham, que correspondem à estrutura de bandas de um sólido. Além disso, os vetores k correspondem a pontos com valores quantizados no espaço real. Assim, similarmente ao espaço real, onde é possível definir uma unidade menor repetitiva que constrói toda a rede do sólido, também é possível fazer isso no espaço recíproco. Essa unidade menor é denominada de “primeira zona de Brillouin

$(ZB)^{62}$, e, de modo equivalente ao que é feito no espaço real, é possível definir um vetor $(\vec{G})^*$, que une os pontos equivalente no espaço de momentos[†].

O teorema de Bloch soluciona o problema matemático de tratar um número infinito de elétrons em um sistema periódico, considerando apenas os elétrons contidos na primeira ZB. Além disso, a solução de Schrödinger, em tese deve ser realizada para infinitos pontos-k na primeira ZB; entretanto, isso tornaria o problema insolúvel. Para contornar esse problema, alguns pontos-k próximos uns dos outros apresentam soluções semelhantes, de modo que não é necessário tratar um número infinito de pontos-k, mas sim apenas alguns.

Atualmente, existem métodos que permitem alcançar uma boa aproximação empregando apenas um pequeno número de pontos-k. A metodologia proposta por Monkhorst e Pack (MP)⁶³ é um dos métodos de amostragem da primeira ZB mais utilizados. A ideia do método MP é dividir de forma igual a primeira ZB, e reconhecer os pontos de equivalência na ZB, a partir da aplicação das operações de simetria contidas no grupo espacial. Assim, aos pontos não equivalentes são atribuídos pesos e se tem a amostragem da ZB. É evidente que cada sistema possui características específicas que podem afetar a amostragem de pontos-k necessários para descrever a primeira ZB. Além disso, em cálculos de estrutura eletrônica, tanto em sistemas periódicos quanto não periódicos, outras aproximações podem ser empregadas para obter resultados mais rigorosos.

Para resolver as equações de Kohn-Sham para sistemas periódicos é necessário expandir a função de onda em um conjunto de funções de base, nesse caso, as ondas planas são as mais adequadas para esse procedimento, por razões que estão associadas as características intrínsecas dessas funções de base, a saber, as ondas planas são bases completas além de serem independentes das posições atômicas e periódicas[‡]. Nos sistemas periódicos, a escolha que mais gera resultados factíveis é expandir a função que

* Os vetores $\vec{G}$ são vetores de translação na rede recíproca, expressos em função dos vetores primitivos b_i , na rede recíproca, isto é, obedece a relação $G = \sum_{i=1,2,3} m_i b_i$.

[†] Espaço de momentos é definido em termos matemáticos como o espaço limitado pelos vetores b_i que satisfazem a relação $G_m \cdot R_m = 2\pi m$, onde m são inteiros.

[‡] Em tese, outras funções podem ser empregadas para expandir os orbitais de Kohn-Sham, tais como funções gaussianas e de Slater. Contudo, algumas dificuldades podem surgir no emprego dessas funções, por exemplo, difícil convergência em sistemas periódicos e a não periodicidade dessas funções matemáticas.

representa a periodicidade da onda plana, $u_{i,k}(r)$, em um conjunto de ondas planas. Isso resultará na reescrita da equação 3.24 na seguinte forma:

$$\psi_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{G}^{\frac{1}{2}|k+G|^2 < E_c} c_i(k+G) e^{i(k+G).r}. \quad 3.25$$

A equação 3.25 indica que a soma é realizada sobre todos os vetores G da rede recíproca, restringida pela condição limite de energia cinética. Além disso, Ω representa o volume da célula unitária, e $c_i(k+G)$ corresponde aos coeficientes de expansão da função de onda em termos de ondas planas. Assim, ao tomar como base as ondas planas para expandir os orbitais de Kohn-Sham, é necessário expandir a função de onda infinitamente em uma função de base. Contudo, em termos práticos, nota-se que os coeficientes $c_i(k+G)$ de ondas planas com pequenas energias cinéticas têm maior importância do que aquelas com energias cinéticas elevadas. Isso indica que o conjunto de ondas planas pode ser truncado, incluindo apenas aquelas com determinadas energias cinéticas nos cálculos.

Além disso, o valor máximo de energia cinética a ser incluído no cálculo da estrutura eletrônica é determinado pelo raio de corte da expansão de ondas planas, que depende do sistema de interesse e deve sempre ser testado. Caso o raio de corte seja muito pequeno, as energias cinéticas das ondas planas inclusas não formaram uma base grande o suficiente que represente o sistema, afetando a convergência e introduzindo erros computacionais de forma sistemática. Por outro lado, alguns sistemas podem ser bem representados por um pequeno raio de corte, permitindo uma boa descrição do sistema estudado.

3.3 DESCRIÇÃO DOS ELÉTRONS: MÉTODO PAW

O método PAW (Projeter de Onda Aumentada – Projector Augmented Wave)⁶⁴ é uma abordagem que considera todos os elétrons e foi desenvolvido por Peter Bloch. Este método integra conceitos dos métodos de pseudopotencial⁶⁵ e LAPW (Método da Onda Plana Aumentada Linear - Linearized Augmented Plane Wave)⁶⁶.

Do método LAPW, o PAW extrai a consideração de todos os elétrons do sistema e a decomposição da função de onda em uma função de onda mais suave. Por outro lado, o método de pseudopotencial contribui com o conceito de raio de corte, uma região próxima ao núcleo onde a função de onda é modificada. Embora o raio de corte esteja presente no método PAW, ele é menor em comparação ao método de pseudopotencial, o

que afeta diretamente a quantidade de ondas planas necessárias para a expansão da função de onda.

Em suma, o PAW consiste na reconstrução da função de onda verdadeira, representativa de todos os elétrons e de difícil representação devido à sua forte oscilação nas regiões próximas aos núcleos atômicos, em uma função de onda suave e computacionalmente tratável. Ou seja, no método PAW, há a introdução de uma função de onda auxiliar que descreve os elétrons de caroço, permitindo que a função de onda verdadeira seja obtida a partir de uma função auxiliar. Ademais, a região do caroço, que é caracterizado por um comportamento oscilatório, é dividida em esferas de acréscimo centradas em núcleos atômicos. No interior dessas esferas, as funções de onda são descritas como ondas parciais, enquanto nas regiões externas, outro tipo de função é definida⁶⁷.

Em termos computacionais, o método PAW apresenta um bom compromisso entre exatidão e demanda computacional, comparado aos métodos de pseudopotenciais para métodos DFT. Isso ocorre se, e somente se, o ambiente molecular for muito diferente do atômico. Caso o ambiente não difira muito, os custos computacionais demandados pelo método PAW serão equivalentes e, em alguns casos, superiores ao método do pseudopotencial⁶⁸.

3.4 TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS (QTAIM)

O estudo das ligações químicas remonta a 1939, quando Linus Pauling publicou um livro-texto que se tornou fundamental tanto para teóricos quanto para experimentais⁶⁹. Nele, Pauling menciona que dois átomos estarão quimicamente ligados quando as distâncias entre seus núcleos for inferior à soma dos raios de van der Waals^{70,71}. Décadas após o trabalho de Pauling, Pople desenvolveu o primeiro conjunto de bases ab-initio, com o objetivo de estudar os orbitais moleculares por meios de métodos matemáticos implementados em códigos computacionais.

No mesmo período, R. F. W. Bader desenvolvia um método inovador para a análise da estrutura eletrônica, especialmente das ligações químicas, através de sua metodologia denominada QTAIM (Teoria Quântica de Átomos em Moléculas). A QTAIM permitiu o estudo detalhado das ligações químicas e a caracterização das interações moleculares^{72,73}.

Conceitualmente, a QTAIM utiliza a densidade eletrônica para realizar integrações numéricas, onde o vetor gradiente é essencial para determinar a topologia molecular. Nessa abordagem, o átomo é tratado como um sistema de camada aberta, restrito apenas pelas condições de contorno na superfície molecular. A partir desse conceito, Bader demonstrou que o fluxo da densidade de carga é nulo em toda a superfície molecular, conforme descrito na equação a seguir:

$$\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0, \quad 3.22$$

onde $\nabla\rho(r)$ representa o gradiente da densidade eletrônica e $n(r)$ é o vetor unitário normal à superfície. A partir do particionamento do espaço molecular, é possível definir propriedades atômicas, como a carga, que é calculada pela equação a seguir:

$$q(\Omega) = \left(Z_{\Omega} - \int_{\Omega} \rho(r) dr \right), \quad 3.26$$

onde $N(\Omega)$, $q(\Omega)$ e $Z(\Omega)$ correspondem ao número médio de elétrons, à carga de um átomo e ao número atômico, respectivamente⁷⁴.

A topologia da distribuição de carga é controlada pela força elétron-núcleo, que faz com que a densidade eletrônica apresente máximos nas posições nucleares, moldando a estrutura atômica da matéria. Como resultado, a densidade eletrônica fornece o fundamento físico para partição do espaço em regiões atômicas. A conexão entre essas regiões é definida pelas linhas de contorno, que se originam de pontos específicos do espaço conhecidos como atratores. A combinação de atratores e sequências de linhas de gradiente forma uma base atômica, definida pelo sistema de camada aberta Ω ⁷².

A QTAIM não se limita à análise de ambientes atômicos e a suas propriedades; ela também oferece uma compreensão detalhada da formação e caracterização das ligações químicas. Essa compreensão emerge das trajetórias do gradiente da densidade eletrônica dentro do sistema em estudo. Em resumo, essas trajetórias não se originam arbitrariamente entre dois atratores, ou seja, núcleos atômicos, mas sim de pontos específicos entre eles, denominados **Pontos Críticos de Ligação (BCP)**⁷².

Esses pontos críticos (CP) são fundamentais para determinar se há uma ligação química entre os dois atratores. Quando as trajetórias do gradiente da densidade eletrônica convergem para os núcleos, formam-se linhas interatômicas (IL), que são

essenciais para identificar uma ligação química entre dois atratores. A localização de um BCP é determinada pela segunda derivada da densidade eletrônica, expressa como:

$$\nabla\rho(r) = \mathbf{i}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial\rho}{\partial z} \quad 3.27$$

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial z'^2}. \quad 3.28$$

A segunda derivada surge porque a derivada da densidade eletrônica no CP é nula, tornando necessária a identificação dos pontos de máximos e mínimos ou extremos, por meio do sinal da segunda derivada da densidade eletrônica. Assim, são possíveis nove derivadas de segunda ordem, que formam uma matriz real e simétrica a Hessiana da $\rho(r)$. Essa matriz pode ser diagonalizada por meio de uma transformação unitária, resultando em três autovalores, conhecidos como λ_1 , λ_2 e λ_3 ⁷⁴.

No que diz respeito à classificação dos CPs, estes são nomeados de acordo com sua classificação e assinatura (ω, σ) . A classificação é definida a partir do número de autovalores da Hessiana diferentes de zero, enquanto a assinatura representa a soma algébrica dos sinais desses autovalores. Assim, além do BCPs (3, -1), outros três pontos críticos de máximos e mínimos são possíveis: (3, -3), (3, +1), e (3, +3). O ponto (3, -3), nomeado de Atrator Nuclear (NA), possui todas as curvaturas da densidade eletrônica negativas. Essa característica indica que o CP é um ponto de máximo no espaço, isto é, um núcleo atômico. Ademais, por se tratar de um ponto máximo, e, portanto, com uma posição nuclear, todos os caminhos do gradiente da densidade eletrônica convergem para ele. Entretanto, em alguns sistemas específicos, um ponto crítico NA pode aparecer na ausência de um núcleo atômico; esse fenômeno é qualificado como atrator não nuclear⁷⁵.

Os outros CPs, (3, +1) e (3, +3), são nomeados de pontos críticos de anel e gaiola, respectivamente. Embora essas informações se concentrem na curvatura da densidade e seus significados. Outras informações são cruciais por serem imprescindíveis para determinar as linhas de forças e os caminhos de ligação que identificam os valores da densidade eletrônica e da segunda derivada em cada CP.

O valor do laplaciano da densidade de carga é uma das informações mais fundamentais na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas. O sinal do $\nabla^2\rho(r)$ indica as regiões de concentração de carga em relação à vizinhança. Mediante essas informações, a QTAIM classifica as ligações químicas de duas maneiras: interação de camada fechada e

compartilhada. Sendo que ligações de caráter iônico, de hidrogênio e interações de van der Waals são todas classificadas segundo uma interação de camada fechada, enquanto ligações covalentes, são consideradas interações compartilhadas^{76,77}.

A intensidade dessas interações permite caracterizar o tipo de ligação em uma molécula. Se a densidade eletrônica se acumula nos BCPs, ou seja, quando há concentração de carga em direção às ILs, o valor do $\nabla^2\rho(r)$ é negativo ($\nabla^2\rho(r) < 0$). Em contraste, quando o $\nabla^2\rho(r)$ é positivo ($\nabla^2\rho(r) > 0$), a concentração da densidade eletrônica ocorre em direção aos atratores. Outros parâmetros, em conjunto com o laplaciano da densidade eletrônica, podem fornecer evidências adicionais sobre a natureza de uma ligação química. Um exemplo é o teorema do virial, que relaciona o balanço entre as energias cinética e potencial, revelando a concentração ou depleção de densidade eletrônica. Esse balanço ajuda a identificar o tipo de interação que pode ocorrer em um determinado BCP^{72,74,76}.

3.5 DINÂMICA MOLECULAR QUÂNTICA

A década de 1960 foi um período de grande prestígio para o estudo da estrutura eletrônica da matéria. Durante esse tempo, Hohenberg e Kohn demonstraram que as propriedades do estado fundamental de um gás de elétrons interagentes poderiam ser obtidas a partir da densidade eletrônica. Essas ideias rapidamente encontraram aplicação nos cálculos de estrutura eletrônica, resultando em progresso significativo nas décadas seguintes. Nos anos 1980, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) já havia se consolidado como uma alternativa viável para resolver a equação de Schrödinger, permitindo a predição da estrutura eletrônica com qualidade comparável ao método Hartree-Fock. Apesar das limitações ainda existentes, a DFT escala favoravelmente com o aumento do número de elétrons, tornando-se computacionalmente viável. Além disso, as melhorias significativas nos funcionais de troca e correlação a consolidaram como o método padrão na química quântica, especialmente para cálculos de estrutura de matéria condensada.

A contribuição de Roberto Car e Michele Parrinello, em 1985, marcou a aplicação da DFT na dinâmica molecular, transformando-a em uma das técnicas mais fundamentais para diversas áreas da ciência computacional⁷⁸. A proposta de Car e Parrinello baseia-se na introdução de variáveis dinâmicas para os parâmetros da função de onda e no acoplamento de uma dinâmica eletrônica fictícia ao movimento clássico dos

núcleos. Dessa maneira, tanto a evolução da função de onda quanto o movimento dos núcleos podem ser computados simultaneamente, desde que o estado fundamental seja mantido. Em comparação com o método tradicional, conhecido como dinâmica molecular Born-Oppenheimer (BOMD), a dinâmica Car-Parrinello (CPMD) não requer uma superfície de energia potencial predefinida para a evolução temporal⁷⁹.

A CPMD se tornou possível graças ao postulado proposto, no qual os coeficientes das funções de base são tratados como variáveis dinâmicas, permitindo a formulação de uma Lagrangiana clássica, expressa como⁸⁰:

$$L_{CP} = \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle + constr \quad 3.29$$

$$E = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle \quad 3.30$$

$$constr = \sum_{ij} \Lambda_{i,j} \left(\int \psi_i^* \psi_j d^3\vec{r} - \delta_{ij} \right) \quad 3.31$$

onde $|\psi_0\rangle = \det \{\psi_i\}$ é a função de onda total, M_I é a massa dos núcleos, e μ_i representa a massa fictícia dos elétrons e $\Lambda_{i,j}$ são os multiplicadores de Lagrange, sendo esse último o modo de garantir que os orbitais eletrônicos se mantenham ortonormais. As restrições presentes em 3.31 podem ser atribuídas tanto a uma função dependentes dos orbitais $\{\psi_i\}$ quanto às posições dos núcleos $\{R_i\}$.

As equações de Newton associadas ao movimento são obtidas a partir da relação de Euler-Lagrange, expressas como:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{R}_I} \right) = \frac{\partial L_{CP}}{\partial R_I} \quad 3.32$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\psi}_i^*} \right) = \frac{\partial L_{CP}}{\partial \psi_i^*}. \quad 3.33$$

Assim, a Lagrangiana relacionada ao acoplamento elétron-íon é definida como:

$$L_{CP} = \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E(\psi_0, \vec{R}) + constr. \quad 3.34$$

Dessa forma, uma vez que a função de onda do estado fundamental é obtida por qualquer método padrão, como o *steepest descent*, o comportamento dinâmico de um sistema pode ser compreendido. A força que atua nos núcleos é expressa como:

$$M_I R_I(t) = -\frac{\partial}{\partial R_I} \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial R_I} \{constr.\}, \quad 3.35$$

$$\mu_i \psi_i(t) = -\frac{\partial}{\partial \psi_i^*} \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \psi_i^*} \{constr.\}. \quad 3.36$$

Na simulação dinâmica, os graus de liberdade eletrônicos e nucleares podem ser propagados simultaneamente, sem a necessidade de uma solução iterativa para a estrutura eletrônica. No entanto, essa condição só é possível se o acoplamento elétron-íon for pequeno, garantindo que os elétrons permaneçam próximos ao estado fundamental.

A trajetória atômica pode então ser gerada por meio da integração temporal das equações de movimento, e as informações associadas ao movimento dos núcleos podem ser obtidas de forma usual. Embora, atualmente, não seja comum, a energia autoconsistente $E(\psi_0, \vec{R})$ pode ser obtida a cada passo de tempo de forma eficiente, graças ao avanço dos solucionadores de autovalor, como o gradiente conjugado e o método de minimização residual em inversão direta do espaço iterativo. Quando esses métodos estão em uso, há uma garantia adicional de que os elétrons permanecerão próximos ao estado fundamental, sem um aumento significativo nos custos computacionais com uma solução autoconsistente mais rigorosa.

Durante a simulação, alguns parâmetros macroscópicos podem ser mantidos constantes, como o número de partículas no sistema N , a pressão p , o volume V , a temperatura T e o potencial químico μ . Esses parâmetros definem diferentes *ensembles*, que estabelecem as equações de estado do sistema e permitem o cálculo de funções termodinâmicas. Em essência, os *ensembles* representam conjuntos de réplicas do sistema que diferem apenas nas coordenadas e nos momentos das partículas. Ao assumir a ergodicidade do sistema, a média ao longo de toda a trajetória da simulação pode ser substituída pela média sobre o *ensemble*.

As simulações no *ensemble* NVE são especialmente esclarecedoras, uma vez que o NVE é o *ensemble* natural das dinâmicas moleculares. Nesse contexto, a energia é mantida constante, pois as soluções das equações de Newton conservam tanto a energia quanto o momento⁸¹.

Além do *ensemble* NVE, outros *ensembles*, como os de temperatura constante (NVT) e pressão constante (NpT), também são amplamente utilizados. O primeiro, formalmente conhecido como conjunto canônico, mantém constantes a temperatura, o

volume e o número de moléculas. Uma das maneiras de manter a temperatura constante é empregar algoritmos do tipo termostatos. O mais simples desses algoritmos envolve multiplicar as velocidades atômicas instantâneas por um coeficiente a cada passo de simulação até a convergência para a temperatura desejada. Outro algoritmo amplamente utilizado em dinâmicas do tipo NVT é o termostato de Nosé-Hoover⁸². Nesse método, a ideia básica é introduzir uma variável dinâmica fictícia, que representa o atrito, ζ , o qual acelera ou desacelera as partículas até que a temperatura, medida por meio da energia cinética e da função de equipartição, seja igual ao valor esperado:

$$\frac{d\zeta(t)}{dt} = \frac{1}{Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i \frac{v_i^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_b T \right], \quad 3.37$$

onde Q representa a relaxação da dinâmica do atrito $\zeta(t)$, enquanto T corresponde à temperatura desejada. Além disso, nota-se que, no estado estacionário $\frac{d\zeta}{dt} = 0$, a energia cinética corresponde a $\frac{3}{2}(N+1)k_b T$, conforme previsto pela equipartição de energia. Vale destacar que a temperatura alvo não é mantida de forma fixa, mas direciona ao valor esperado.

A técnica de dinâmica molecular Car-Parrinello tornou-se uma ferramenta excepcional e viável, especialmente para o estudo de sistemas dinâmicos nos quais ocorrem a formação e a quebra de ligações químicas. No entanto, mesmo com os avanços dos algoritmos, as simulações ainda requerem recursos computacionais elevados, limitando os tempos de simulação à escala de femto a picossegundos.

Capítulo 4

Este capítulo apresenta os detalhes computacionais utilizados no estudo dos dois semicondutores. Como esses métodos foram aplicados de maneira consistente em ambos os materiais, os capítulos 5 e 6 não incluem subseções específicas para relatar os detalhes computacionais.

4.1 Detalhes Computacionais

Cálculos de primeiros princípios baseados em DFT foram empregados conforme implementado no pacote de simulação *ab initio* VASP (Vienna Ab Initio Software Package)^{83,84} versão 5.4.4. As equações de Kohn-Sham foram resolvidas utilizando a aproximação do gradiente generalizado (GGA), com o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) e correções de Grimme D3^{85,86}. Para descrever os elétrons de valência, foi utilizado um conjunto de ondas planas, enquanto a interação entre elétrons de valência ([Ag]4d¹⁰5s¹, [Mo]5s¹4d⁵, [W]6s²5d⁴, [O]2s²2p⁴) e elétrons do núcleo foi tratada com o método do Projetor de Onda Aumentada (PAW)^{64,87}.

Para determinar a energia de corte necessária para a expansão das ondas planas, foram realizados testes de convergência com critérios de 10⁻⁵ eV por átomo. Em seguida, procedeu-se à amostragem da primeira ZB, utilizando o método de Monkhorst-Pack⁶³, para obter a energia total dos sistemas periódicos. Uma avaliação preliminar do número de pontos *k* necessários para descrever a estrutura cristalina das superfícies e da célula primitiva foi realizada, aplicando-se correções de Blöchl⁸⁸.

A relaxação dos íons foi realizada utilizando o método do gradiente conjugado, enquanto as ocupações das funções de onda foram determinadas pelo método gaussiano, com uma largura (σ) de 0,01 eV para cada sistema. O mínimo de energia das células primitivas dos sistemas foi obtido em diferentes etapas. Primeiramente, foram realizados cálculos consecutivos para avaliar diferentes valores de energia de corte, identificando que 550 eV era adequado para a expansão das equações de Kohn-Sham. Da mesma forma, foi conduzida a busca pelas grades de pontos *k* necessárias, com grades de 7×7×7 e 9×9×9 mostrando-se suficientes para descrever o estado fundamental dos óxidos ternários β -Ag₂MoO₄ e β -Ag₂WO₄, respectivamente.

Os parâmetros de rede foram obtidos a partir da relaxação simultânea da posição dos íons, do volume e das forças de Hellmann-Feynman, configuradas para 0,001 eV.Å⁻¹. Para garantir a convergência dessa etapa de otimização, os critérios de energia de corte e de grade de pontos k foram ajustados para 700 eV e 15×15×15, respectivamente. Com esses parâmetros, os valores determinados para os parâmetros de rede foram: a = b = c = 9,307 Å para o β-Ag₂MoO₄ e a = b = 11,07 Å, c = 7,68 Å para o β-Ag₂WO₄^{38,89}.

A modelagem das superfícies do β-Ag₂MoO₄ e do β-Ag₂WO₄ foi realizada utilizando os códigos Pymatgen⁹⁰ e Avogadro, versão 1.2⁹¹, a partir dos quais foram construídas as superfícies com os seguintes índices de Miller: (111) e (011) para o molibdato de prata (β-Ag₂MoO₄) e (110), (001), (011) e (111) para o tungstato de prata (β-Ag₂WO₄). Os modelos de facetas foram construídos com 16 unidades de β-Ag₂MoO₄ (112 átomos) e 12 unidades de β-Ag₂WO₄ (84 átomos), que foram otimizados antes de cada simulação. As energias de superfície foram calculadas de acordo com o método de Eglitis^{92,93}, conforme descrito a seguir.

A energia de superfície (γ_{surf}) é representada pela soma dos termos de energia de clivagem (E_{cliv}) e de relaxação (E_{relax}), conforme a equação

$$\gamma_{surf} = E_{cliv} + E_{relax}. \quad 4.1$$

O termo E_{cliv} refere-se à energia necessária para separar a superfície do cristal e é definido pela equação:

$$E_{cliv} = \frac{E_{nr}^{slab} - nE_{bulk}}{2A}, \quad 4.2$$

onde E_{nr}^{slab} e E_{bulk} correspondem às energias do slab não relaxado e da célula primitiva, respectivamente. Os termos n e A representam a razão entre o número de moléculas da superfície e da célula primitiva, e a área superficial. O segundo termo na equação 4.1, E_{relax} , representa a energia de relaxação dos átomos nas terminações da superfície e é descrito pela equação:

$$E_{relax} = \frac{E_{relax}^{slab} - E_{nr}^{slab}}{A}. \quad 4.3$$

As superfícies foram otimizadas com critérios de convergência eletrônica de 10⁻⁴ eV e uma grade de pontos de 4×4×1 e 5×5×1 para as superfícies (011) e (111) do molibdato, e 3×3×1 para todas as superfícies do tungstato. A adição de elétrons nas superfícies foi realizada utilizando a bandeira NELECT, conforme implementado no VASP,

e as doses de elétrons foram representadas como sendo o número de elétrons adicionados (NAE). O método NEB (Nudged Elastic Band)^{94,95} foi utilizado para buscar o caminho de energia mínima dos átomos de Ag nas duas primeiras camadas das superfícies. A otimização das geometrias dos estados iniciais, finais e das imagens foi realizado pelo método de minimização residual com direção inversa (RMM-DIIS)⁹⁶. Todas as configurações finais, com os átomos de Ag em posições externas à superfície, foram previamente otimizadas.

Dinâmicas moleculares à temperatura ambiente, no *ensemble* NVT e com o termostato de Nosé-Hoover, foram realizadas para simular o ambiente no qual as superfícies se encontram. Efeitos estruturais e eletrônicos foram avaliados após uma simulação de 2 ps para cada adição de elétrons, sendo estas de 0 a 9e para β -Ag₂MoO₄ e de 0 a 5e para β -Ag₂WO₄. As configurações mais representativas foram monitoradas e avaliadas com base na evolução estrutural de cada simulação. Os deslocamentos dos átomos de Ag foram acompanhados por meio do deslocamento quadrático médio (MSD), coeficiente de difusão D e da função de correlação de pares, $g(r)$, ambos determinados pelo código VASPKIT⁹⁷.

As cargas atômicas, pontos críticos de ligação e densidade de carga foram calculados utilizando a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) de Bader^{73,98-100}. A topologia da densidade eletrônica foi avaliada usando o software AIM-UC¹⁰¹. A População Hamiltoniana de Orbitais Cristalinos - Crystal Orbital Hamilton Population - foi obtida a partir do código Lobster¹⁰² e a sua visualização foi realizada por meio do software wxDragon. Para o cálculo da estrutura eletrônica, o parâmetro de repulsão Coulômbica (U de Hubbard) para os estados d da prata foi empregado. O valor de U foi obtido utilizando o método proposto por Cococcioni *et al*¹⁰³, que se baseia na aplicação de um potencial nos orbitais d dos átomos de Ag. A mudança na ocupação, em função do potencial de perturbação foi quantificado por meio de duas funções resposta. A primeira, é a resposta não autoconsistente, definida da seguinte forma:

$$\chi_J^0 = \frac{\partial N_J^{NSCF}}{\partial V_J}, \quad 4.4$$

em que ∂V_J representa o potencial de perturbação aplicado em um local J e ∂N_J^{NSCF} é a mudança das ocupações no orbital d . A segunda é a resposta autoconsistente, que é definida da seguinte forma:

$$\chi_J^1 = \frac{\partial N_J^{SCF}}{\partial V_J}. \quad 4.5$$

Desse modo, o parâmetro de Hubbard pode ser estimado de acordo com a equação, a seguir:

$$U_{eff} = \left(\frac{\partial N_J^{NSCF}}{\partial V_J} \right)^{-1} - \left(\frac{\partial N_J^{SCF}}{\partial V_J} \right)^{-1}. \quad 4.6$$

As ocupações dos orbitais d são avaliadas por uma série de valores arbitrários de V_J , e, em seguida, foi realizado um ajuste linear em função do potencial aplicado. A inclinação da curva obtida representa a função resposta, conforme descrito nas equações acima. O ajuste linear que permitiu estimar os valores do parâmetro U pode ser visualizado na **Figura S1**, disponível no material em anexo. A densidade de ligações quebradas e a densidade de átomos de Ag por área foram calculadas utilizando as seguintes equações:

$$D_b = \frac{N_b}{A} \quad 4.7$$

$$D_{Ag} = \frac{N_{Ag}}{A}. \quad 4.8$$

Nessas equações D_b , N_b , D_{Ag} , N_{Ag} representam, respectivamente, a densidade de ligações quebradas, número de ligações quebradas, densidade de átomos de prata e número de átomos de prata por área (A)¹⁰⁴.

Capítulo 5

TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS INDUZIDAS POR IRRADIAÇÃO DE ELÉTRONS EM β - Ag_2MoO_4 : INSIGHTS ATOMÍSTICOS SOBRE A FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE AG

5.1 INTRODUÇÃO

Feixes de elétrons, comumente usados em microscopia eletrônica de transmissão e varredura, são indispensáveis para síntese, caracterização e modificação de materiais em nanoescala, possibilitando alterações nos materiais em escala atômica e estudos em tempo real da evolução estrutural¹⁰⁵. Essas técnicas empregam um feixe de elétrons focado para produzir micrografias de materiais em nanoescala com alta resolução espacial lateral, com base na interação entre elétrons e matéria. Isso permite a observação de respostas materiais a estímulos externos, estabelecendo-se como essencial para os avanços na ciência dos materiais, química, física e medicina, além de facilitar a exploração dos fenômenos em nanoescala¹⁰⁵⁻¹¹¹. Especificamente, uma das principais vantagens da irradiação por feixe de elétrons é sua capacidade de induzir processos de nucleação e crescimento de nanopartículas sem o uso de reagentes químicos, possibilitando processos de síntese ecologicamente corretos, de acordo com os princípios da química verde¹¹².

A irradiação por feixe de elétrons é um processo contínuo que utiliza um acelerador de elétrons para converter eletricidade em radiação, fornecendo precisão e controle excepcionais em diversas aplicações¹¹³. Além de suas capacidades analíticas, esses processos estimulados por feixe de elétrons podem ser de escala micrométrica a nanométrica. Essa abordagem tem se consolidado como uma ferramenta poderosa para induzir modificações significativas nas superfícies de materiais irradiados, alterando suas propriedades eletrônicas, magnéticas e mecânicas, bem como seu desempenho funcional¹¹⁴. Por exemplo, Childres et al.¹¹⁵ demonstraram que a irradiação de elétrons pode criar defeitos na rede cristalina do grafeno, expandindo sua gama de aplicações. Essas modificações em nanoescala são particularmente relevantes no contexto do crescimento de nanopartículas metálicas em semicondutores, um processo que altera intrinsecamente as propriedades do material^{25,116}.

Trabalhos seminais que investigaram a física subjacente da dinâmica conduzida por feixe de elétrons foram relatados por Lai et al.¹¹⁷, Egerton et al.^{118,119},

Reimer e Kohl¹²⁰, e Jiang¹²¹. Apesar desses avanços, ainda há lacunas na compreensão detalhada dos mecanismos de formação de nanopartículas metálicas. Nosso grupo de pesquisa demonstrou que nanopartículas de prata (Ag NPs) podem crescer quando elétrons de alta energia irradiam semicondutores inorgânicos baseados em Ag, como α - Ag_2WO_4 ^{2,19,21,24,122-124}. Esse processo melhora as propriedades fotocatalíticas e antibacterianas dos materiais irradiados.

Mais recentemente, mostramos que essas propriedades são mais aprimoradas quando o material é irradiado com lasers de femtossegundos¹⁹. Além disso, quando combinado com quitosana e submetido à mesma técnica de irradiação, o material demonstrou eliminar efetivamente *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* e o vírus SARS-CoV-2, causador da COVID-19, após contato direto²⁰. Esses processos promovem a difusão e remoção de cátions Ag internos do bulk, levando à distorção da rede e à quebra de simetria, o que facilita a formação de estados eletrônicos excitados e, finalmente, reduz cátions Ag a Ag metálica²¹. Por essas razões, compreender os mecanismos subjacentes a esses efeitos em óxidos complexos é essencial para elucidar os estágios iniciais de tais processos dinâmicos.

Os molibdatos de prata são uma família emergente de semicondutores inorgânicos com aplicações relevantes¹²⁵⁻¹³¹, como lubrificação^{132,133}, sensores de gás^{134,135}, dispositivos fotoeletrônicos¹³⁶, técnicas de espalhamento Raman de superfície aprimorada¹³⁷, fotocatalise^{138,139}, catálise^{140,141}, emissões de fotoluminescência^{29,30,142} e atividade antibacteriana^{139,143}. Entre os óxidos metálicos ternários, Ag_2MoO_4 exibe dois polimorfos distintos: α e β - Ag_2MoO_4 . A fase α é metaestável, com uma estrutura do tipo K_2NiF_4 , enquanto a fase β , mais estável, cristaliza em uma estrutura do tipo olivina^{144,145}. Devido à sua maior estabilidade cinética e termodinâmica, a fase β tem sido amplamente estudada, particularmente por seu potencial fotocatalítico. Uma estratégia estabelecida para aumentar a atividade fotocatalítica de β - Ag_2MoO_4 é o cultivo de nanopartículas de Ag (Ag NPs) nas superfícies do semicondutor, principalmente por métodos químicos, como reações de troca aniônica. Essa abordagem permite o crescimento *in situ* e a incorporação de Ag NPs no semicondutor, facilitando a decomposição de corantes orgânicos sob luz visível^{131,146}. Da mesma forma, Ye et al. demonstraram que a deposição assistida por irradiação ultrassônica de Ag NPs em superfícies de β - Ag_2MoO_4 aumenta seu potencial fotocatalítico em luz visível¹⁴⁷. Sob irradiação luminosa, a superfície de Ag_2MoO_4

tende a gerar Ag metálico, o que eleva a eficiência fotocatalítica devido ao efeito de ressonância plasmônica de superfície¹⁴⁸. Recentemente, Moinuddin et al.¹⁴⁹ e Song et al.¹⁵⁰ sintetizaram um novo nanocompósito esférico de Ag/Ag₂MoO₄ como um material promissor para produção de hidrogênio por divisão de água e como catalisador para redução de nitro e azoaromáticos, respectivamente.

Enquanto isso, alguns de nós mostramos que β -Ag₂MoO₄ previne a formação de biofilme de células bacterianas de *Escherichia coli*, sendo promissor para aplicações biomédicas³⁵. Da mesma forma, Moura et al. demonstraram que β -Ag₂MoO₄ modula a atividade antibiótica contra bactérias resistentes, ressaltando seu potencial no combate a agentes infecciosos¹⁵¹. Além disso, estudos teóricos e experimentais têm fornecido informações valiosas para compreender os mecanismos de crescimento de Ag NPs em óxidos complexos de Ag, como α -Ag₂WO₄^{19,21,22,24,122,152-157}, β -Ag₂WO₄^{18,28,158}, Ag₃PO₄^{43,44} e β -Ag₂MoO₄^{38,159}. Essas investigações representam um passo significativo para a compreensão completa dos efeitos e dos mecanismos de influência das irradiações de feixe de elétrons. Apesar do tremendo progresso já alcançado, muitos desafios e oportunidades permanecem.

Espera-se que cálculos de primeiros princípios sejam capazes de abordar esses problemas. Informações amostrais sobre estruturas locais e defeitos podem ser coletadas e analisadas em tempo real, fornecendo uma base sólida para compreender em detalhe as interações elétron-matéria e controlar as propriedades dos materiais irradiados. Este trabalho, baseado em cálculos de teoria funcional da densidade (DFT) e simulações de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD), visa entender o efeito da irradiação de elétrons em β -Ag₂MoO₄ e fornece uma visão detalhada sobre a transformação estrutural e eletrônica das diferentes terminações das superfícies irradiadas (111) e (011), além de elucidar os mecanismos de nucleação e crescimento de Ag NPs, resultando na formação da heteroestrutura Ag NPs/ β -Ag₂MoO₄. Os detalhes computacionais empregados estão apresentados no capítulo 4.

5.2 RESULTADOS

5.2.1 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO BULK DO β - Ag_2MoO_4

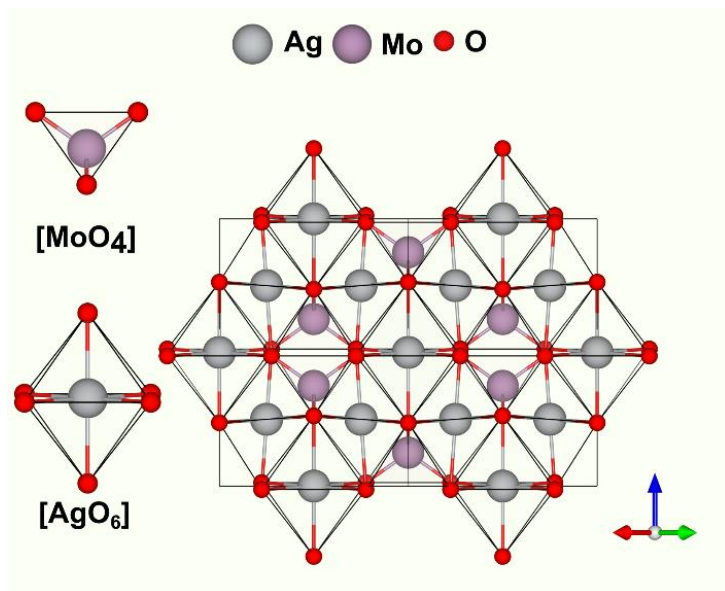


Figura 4: Representação da célula unitária do β - Ag_2MoO_4 em função dos poliedros de coordenação $[\text{AgO}_6]$ e $[\text{MoO}_4]$ que compõem a rede.

O β - Ag_2MoO_4 , a fase estável da família dos molibdato de prata, cristaliza-se em uma estrutura cúbica, caracterizada pelo grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$. Nessa estrutura, a célula unitária é composta por oito unidades moleculares, cada uma contendo dois tipos de poliedros de coordenação. Os átomos de prata (Ag) estão coordenados com seis átomos de oxigênio, formando poliedros $[\text{AgO}_6]$ em forma de octaedros distorcidos, enquanto

os átomos de molibdênio (Mo) estão coordenados a quatro átomos de oxigênio, formando poliedros $[\text{MoO}_4]$ em forma de tetraedros distorcidos.

A **Figura 4** ilustra a célula convencional do β - Ag_2MoO_4 e os poliedros de coordenação presentes nessa estrutura. Em uma etapa preliminar da análise, a geometria da célula unitária foi totalmente relaxada, permitindo a otimização tanto das posições atômicas quanto o volume de cada célula. O parâmetro de rede alcançados foi $a = b = c = 9,307 \text{ \AA}$, e esses valores estão em concordância com os reportados na literatura^{35,160,161}.

A partir da parametrização, estimaram-se os valores do potencial U como 2,22, 1,45 e 9,91 para os átomos de Ag 4*d*, O 2*p* e Mo 4*d*, respectivamente. Ao aplicar o potencial de Hubbard inicialmente os átomos de Ag 4*d*, o band-gap obtido foi de 2,71 eV, o qual está significativamente abaixo do valor experimental (3.32-3,35 eV)¹⁶¹, como era esperado devido ao problema do funcional PBE em subestimar o band-gap dos materiais. Contudo, ressaltase que apenas a adição da correção do potencial de U para os átomos de Ag já resulta em uma melhora significativa, uma vez que, na ausência do mesmo, o band-gap obtido é de 1,90 eV. De forma sucessiva, foram adicionadas correções para os átomos de O 2*p* e Mo 4*d*. Com a inclusão de potencial para os átomos de oxigênio, houve uma redução do band-gap para 1,99 eV, indicando que esses átomos não necessitam da correção de U . Além disso, a inclusão do potencial para os átomos de Mo 4*d* não apresentou nenhuma alteração significativa no band-gap. Portanto, optou-se por incluir apenas o potencial de Hubbard para átomo de Ag.

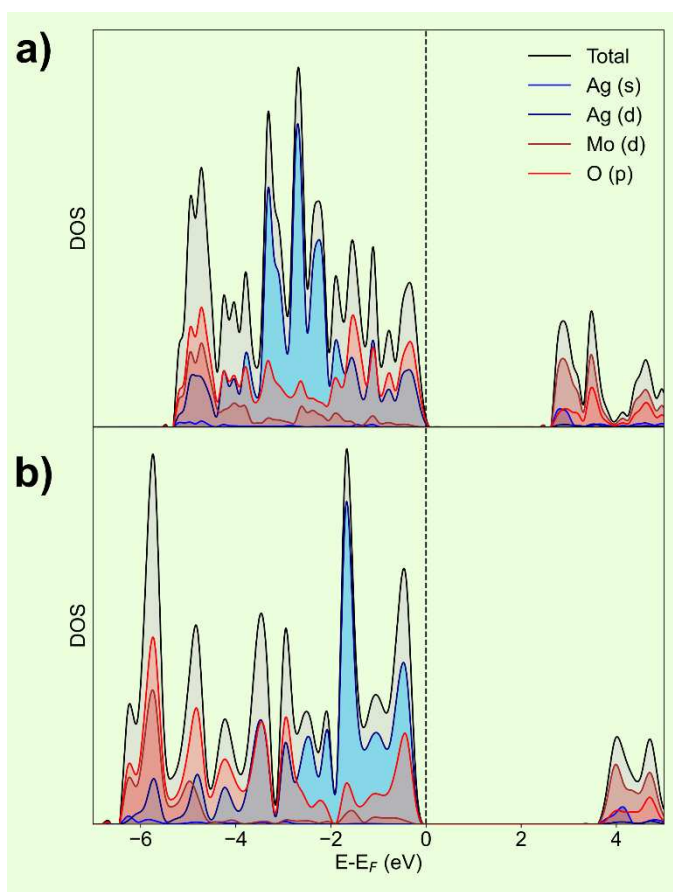


Figura 5: Densidade de Estados (DOS) projetado no bulk do β -Ag₂MoO₄, mostrando os estados dentro do nível de Fermi (linha tracejada), definido como zero. Cálculo realizado com os funcionais de troca e correlação HSE06 e PBE-D3+U em a) e b), respectivamente.

A **Figura 5** mostra a densidade de estados obtidos com a inclusão do potencial de Hubbard para o átomo de Ag, calculados no bulk do β -Ag₂MoO₄. Os resultados do cálculo da estrutura eletrônica com o funcional PBE e a correção de Hubbard indicaram uma transição direta (Γ - Γ) com um band-gap de 2,71 eV, com o funcional de troca e correlação HSE06, por sua vez, obtendo uma transição indireta (Γ -X). Comparativamente, o bulk do β -Ag₂MoO₄ apresenta uma transição indireta (Γ -X) ou direta (Γ - Γ) e um band-gap que varia de 2,54 a 3,94 eV, dependendo do nível de teoria empregado^{128,161}.

Apesar de a correção com o parâmetro U não ser precisa na

descrição da transição eletrônica e do band-gap, qualitativamente os estados que compõem a banda de valência (Valence Band – VBM) e a banda de condução (Conduction Band – CBM) estão em conformidade com a literatura. A VBM é formada pelos estados Ag 4*d* e O 2*p*, enquanto a CBM é majoritariamente constituída pelos estados Mo 4*d* e O 2*p*.

De maneira a garantir que os resultados obtidos pelo parâmetro *U* de Hubbard sejam consistentes, o funcional de troca e correlação híbrido HSE06 foi utilizado (**Figura 5b**). Os resultados obtidos com esse funcional revelam que o band-gap computado é de 3.90 eV, valor esse superestimado com relação aos valores experimentais, mas de acordo com já estabelecido na literatura^{127,161}.

Os níveis de energia obtidos com HSE06 para a VBM revelam um deslocamento significativo para próximo do nível de Fermi dos orbitais Ag 4*d* em comparação ao computado pelo PBE-D3+*U*. Os picos associados a esses orbitais que estão na ordem de -2.0 e 0 eV (HSE06) encontram-se mais abaixo quando empregado o parâmetro *U*. Contudo, esse deslocamento dos níveis de energia dos orbitais Ag 4*d* já foi relatado na literatura e trata-se de um efeito adverso proveniente da adição de um potencial do tipo coulômbico nos estados Ag 4*d*¹⁶². Em contraste, também foi observado um deslocamento para cima da CBM ao passar do funcional PBE-D3+*U* para o HSE06. No cálculo PBE, os estados da CBM têm como início 2,5 eV, enquanto no HSE06, ele tem como partida um valor aproximado de 3,90 eV.

No que diz respeito a descrição qualitativa das contribuições relativas dos estados Ag 4*d*, Mo 4*d* e O 2*p*, esses se mantêm consistentes em ambos os casos. A contribuição dos estados nas bordas da VBM e CBM são equivalentes, o que torna o parâmetro *U* de Hubbard eficaz na descrição dos estados que formam as bandas de condução e valência.

Considerando que o funcional PBE com a correção de *U* pode reproduzir os estados eletrônicos que compõem a bulk do β -Ag₂MoO₄ como também os efeitos capturados pelo HSE06 fornecem apenas detalhes da estrutura eletrônica do material, todos os cálculos subsequentes, no que diz respeito a densidade de estados (DOS) para as superfícies foram realizados empregando o esquema PBE-D3+*U*.

5.2.2 SUPERFÍCIES

5.2.2.1 ESTABILIDADE DA SUPERFÍCIE E CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS

A produção de materiais funcionais é um desafio fascinante para os pesquisadores, pois envolve o controle da forma e da estrutura de superfície, fatores cruciais para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas e científicas. O monitoramento da estrutura e da morfologia desempenha um papel essencial nesse processo. Os nanocristais, componentes fundamentais desses materiais, podem ser obtidos por diversos métodos sintéticos, nos quais as energias superficiais podem ser ajustadas por meio de parâmetros experimentais como surfactantes, métodos de síntese e o solvente de escolha¹⁶³⁻¹⁶⁶. Portanto, o desenvolvimento de materiais customizados é de interesse fundamental para atender às demandas específicas.

Nesse contexto, Foggi *et al.*³⁷ sintetizaram o β -Ag₂MoO₄ em três diferentes ambientes químicos: amônia, água e etanol. A análise de Wulff realizada pelos autores revelou que as superfícies dos nanocristais são igualmente expostas, não havendo predominância de uma faceta em relação às outras. Considerando essa uniformidade em termos de exposição, construímos as facetas mais estáveis do β -Ag₂MoO₄.

A construção de modelos de superfícies geralmente provoca perturbações no arranjo dos clusters que compõem a rede do material, especialmente nas mais expostas. Como consequência da separação da face do cristal, surgem vacâncias de oxigênio e clusters menos coordenados de Ag e Mo em condições de maior exposição.

A abordagem de modelagem produz superfícies com diferentes terminações para cada superfície. Conforme mostrado na **Figura 6**, a estrutura das terminações é composta por diferentes tipos de clusters, os quais apresentam um número distinto de vacâncias de oxigênio (V_o), seguindo a notação de Kröger-Vink¹⁶⁷. Os diferentes tipos de clusters estão apresentados na **Tabela 1**.

A **Figura S2** exibe os mapas de contorno ELF para cada terminação, destacando os clusters majoritários. Observa-se que os elétrons estão mais localizados ao redor dos átomos de oxigênio, provavelmente devido à sua alta afinidade eletrônica. Nas terminações onde não predominam vacâncias de oxigênio, como Ag₅O₈ e Ag₄Mo₄O₁₂ na superfície (011) e Ag₄Mo₄O₁₆ e Mo₄O₁₆ na superfície (111), há uma maior concentração eletrônica. Em contraste, nas demais terminações de ambas as superfícies, apesar da

presença significativa de átomos de oxigênio, ocorre uma depleção eletrônica. Superfícies com maior quantidade de vacâncias de oxigênio exibem regiões eletronicamente depletadas, resultando em áreas mais positivas ao redor dos cátions metálicos. Essa variação na coordenação atômica sugere uma distribuição distinta de elétrons, onde clusters mais depletados tendem a absorver mais elétrons, compensando a carga eletrônica desequilibrada.

Tabela 1: Energia de superfícies (γ_{surf}) para as terminações possíveis das facetas (111) e (011) do β - Ag_2MoO_4 .

Superfícies	Terminação	$\gamma_{surf} (J.m^{-2})$	Tipo de cluster
(011)	Ag_5O_5	0.88	$[\text{AgO}_3]$
	Ag_5O_8	1.40	$[\text{AgO}_4]$
	$\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_9$	1.84	$[\text{MoO}_3], [\text{AgO}_4]$
	$\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$	0.65	$[\text{AgO}_4], [\text{MoO}_4]$
(111)	$\text{Ag}_{12}\text{O}_{16}$	1.12	$[\text{AgO}_3]$
	$\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_{15}$	0.94	$[\text{AgO}_3], [\text{MoO}_4]$
	$\text{Ag}_{12}\text{O}_{28}$	2.88	$[\text{AgO}_5]$
	$\text{Ag}_4\text{Mo}_8\text{O}_{20}$	3.91	$[\text{AgO}_3], [\text{MoO}], [\text{MoO}_4]$
	$\text{Ag}_4\text{Mo}_8\text{O}_{16}$	4.52	$[\text{AgO}_3], [\text{MoO}], [\text{MoO}_3]$
	Mo_4O_{16}	2.20	$[\text{MoO}_3]$

A Densidade de Estados (DOS) calculada com o funcional de troca e correlação PBE, incluindo a correção de Hubbard para todos os modelos de superfícies, está apresentada nas **Figuras S3 e S4**. A principal diferença entre os DOS das terminações da superfície (111) é observada no gap entre a banda de valência máxima (VBM) e a banda de condução. Todas as terminações exibem características metálicas, especialmente as terminações $\text{Ag}_4\text{Mo}_8\text{O}_{20}$ e $\text{Ag}_4\text{Mo}_8\text{O}_{16}$ da superfície (111), devido à presença de estados eletrônicos localizados acima do nível de Fermi. Essas ocupações são atribuídas às diferenças no ambiente de coordenação de cada terminação, resultado do processo de clivagem que introduz defeitos no band-gap. Esse fenômeno é similar ao observado em outros sistemas reportados na literatura, como o fosfato de prata (Ag_3PO_4)¹⁶⁸.

A Densidade de Estados das superfícies (011), também calculada no mesmo nível de teoria, é apresentada na **Figura S4**. De forma semelhante, os efeitos observados nas terminações da superfície (011) indicam que todos os modelos possuem caráter metálico. Especificamente, as terminações $\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ e $\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_9$ apresentam uma pequena população de estados na região acima do nível de Fermi, conhecida como mid-gap. Nas demais terminações, essa região é significativamente populada por estados

eletrônicos, predominantemente originados dos átomos mais superficiais cujas ligações M-O, sendo M = Ag ou Mo, foram rompidas durante o processo de clivagem.

Além das características eletrônicas, a estabilidade superficial também foi investigada. Neste estudo, abordamos modelos de superfícies que seguem a estequiometria do bulk. Dessa forma, os valores de energia de superfície (γ_{surf}) foram calculados por meio das equações descritas nos detalhes computacionais, permitindo explorar todas as terminações possíveis para as superfícies com os índices de Miller: (111) e (011).

Os valores de energia de superfície (γ_{surf}) e o número de coordenação para as terminações estão apresentados na **Tabela 1**. As energias de superfície calculadas indicam que a terminação ($\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$) na superfície (011) apresenta a menor energia, enquanto todas as terminações da superfície (111) apresentam altos valores de energia. A terminação $\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ e $\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ para as superfícies (011) e (111), respectivamente, são as mais estáveis. Portanto, espera-se que estas terminações sejam mais facilmente expostas na morfologia do cristal, mostrando assim grande resistência ao processo de reconstrução. Além disso, esses resultados destacam que a faceta (011) é, em geral, mais promissora.

Para correlacionar a alta energia com o efeito de reconstrução, analisamos a coordenação dos átomos mais expostos em cada terminação. Superfícies com menor coordenação atômica são pontos de alta instabilidade da faceta e tendem a apresentar elevado potencial fotocatalítico, como evidenciado em estudos anteriores^{162,168,169}. Assim, examinamos a estrutura totalmente relaxada de todas as terminações para avaliar a estabilidade da superfície. Na **Tabela 1**, observa-se que os átomos de Ag na terminação mais estável ($\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$) estão completamente coordenados com átomos de molibdênio. Além disso, os átomos de Ag estão em sítios coordenados a quatro átomos de oxigênio, formando clusters $[\text{AgO}_4.2\text{V}_\text{O}]$ com apenas duas vacâncias de oxigênio. As demais terminações apresentam diferenças estruturais significativas, com clusters menos coordenados e mais distorcidos, características que influenciam a estabilidade da terminação e, conseqüentemente, da superfície.

As terminações da superfície (111) mostram variabilidade estrutural, sendo a terminação $\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ a mais estável. Esta terminação é composta por clusters de molibdênio totalmente coordenados e clusters $[\text{AgO}_3.3\text{V}_\text{O}]$. As outras terminações,

semelhantes às da superfície (011), também exibem diferenças significativas, especialmente na insaturação dos clusters formadores de rede $[\text{MoO}_y]$ menos coordenados, presentes nas terminações $\text{Ag}_4\text{Mo}_8\text{O}_{20}$ e $\text{Ag}_4\text{Mo}_8\text{O}_{16}$. Portanto, essas diferenças estruturais são cruciais para compreender a estabilidade das superfícies e determinar qual delas é menos suscetível à reconstrução quando exposta na morfologia de um cristal. Como também a presença de diferentes tipos de clusters podem levar a estabilidades distintas e propriedades eletrônicas variadas. Desse modo, como as terminações $\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ e $\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ são as mais estáveis empregamo-las em todas as demais análises realizadas neste trabalho.

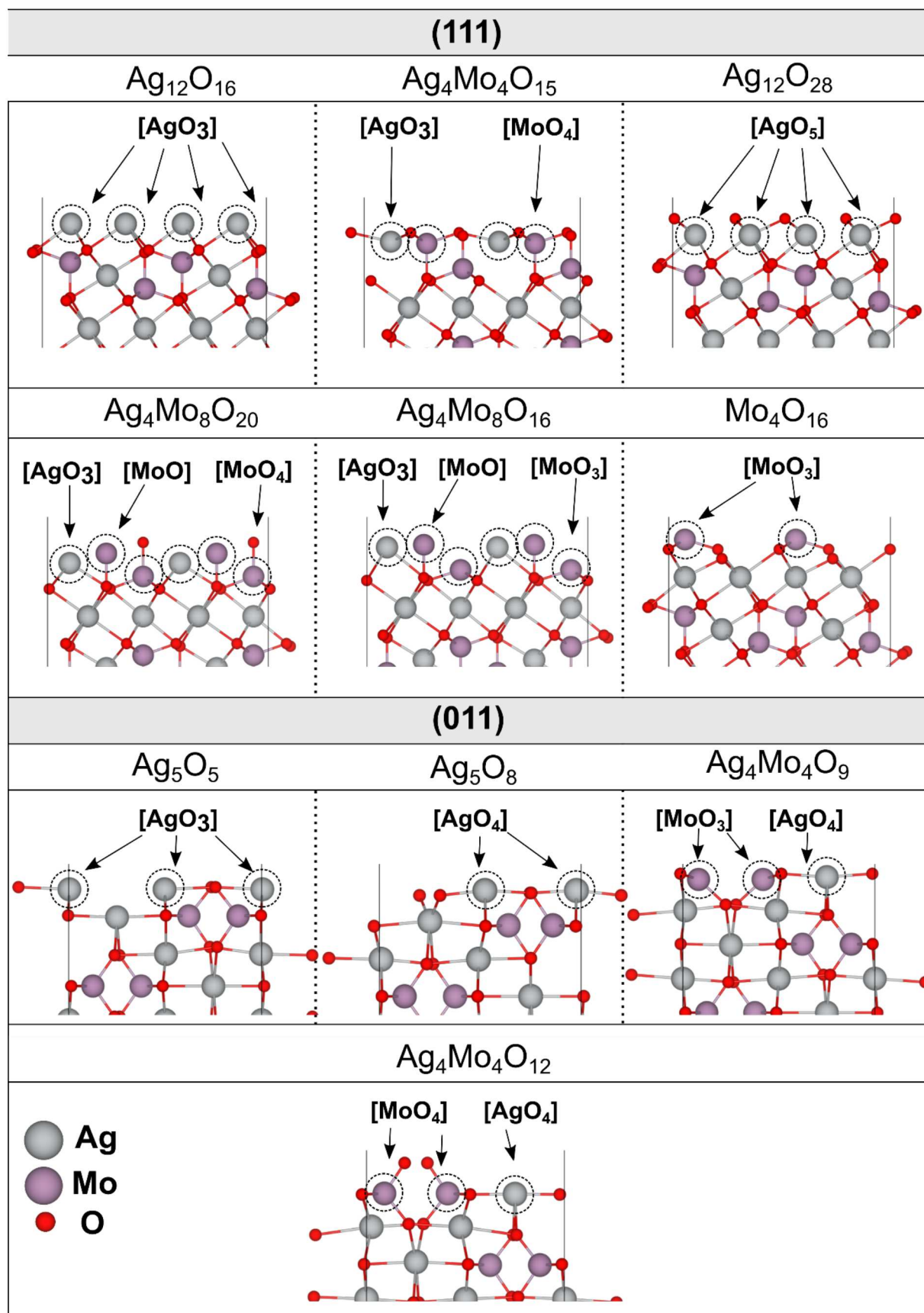


Figura 6: Possíveis terminações nas duas superfícies mais estáveis do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ após relaxação com os clusters que compõem cada terminação.

5.2.3 EFEITOS ESTRUTURAIS À TEMPERATURA AMBIENTE

Para investigar as transformações estruturais observadas experimentalmente no β - Ag_2MoO_4 em um microscópio eletrônico¹⁵⁹, as transformações atomísticas que ocorrem nas superfícies com as terminações mais estáveis foram analisadas à medida que aumenta o número de elétrons absorvidos (NAE). Essa abordagem permitirá monitorar a evolução estrutural e identificar os átomos com maior propensão à difusão. Para tanto, simulações AIMD (Ab Initio Molecular Dynamics) à temperatura ambiente foram realizadas. A **Figura 7** apresenta as vistas laterais à medida que o número de elétrons absorvidos aumenta nas superfícies (011) e (111) do β - Ag_2MoO_4 .

Conforme ocorrem as simulações de AIMD, a superfície (011) demonstra uma estabilidade significativa, em conformidade com a estabilidade energética esperada para essa superfície. A dinâmica dos átomos mais superficiais indica que os clusters $[\text{AgO}_4.2\text{V}_\text{o}]$ não sofrem modificações significativas à medida que o número de elétrons absorvidos aumenta (NAE).

Por outro lado, observa-se um processo inverso nos átomos mais internos, especificamente nos $[\text{AgO}_6]$ da segunda camada. Em baixos valores de NAE, fica evidente o deslocamento dos átomos Ag-5 e Ag-8 para posições mais externas. À medida que o NAE aumenta, as ligações dos clusters $[\text{AgO}_6]$ são rompidas, resultando em uma redução na coordenação. Na última absorção, os átomos de prata da segunda camada, anteriormente $[\text{AgO}_6]$, assumem a configuração estrutural $[\text{AgO}_3.3\text{V}_\text{o}]$ e $[\text{AgO}_5\text{V}_\text{o}]$, o que representa uma modificação significativa na ordem estrutural, como também confirma a tendência dos átomos internos em se difundirem.

Efeito distinto foi observado na superfície (111), nessa superfície foi observada uma maior resistência à absorção de elétrons, o que resultou em poucas alterações tanto na rede cristalina da superfície quanto nas posições dos átomos de Ag. Essa tendência em resistir ao processo de reconstrução oriunda do aumento de elétrons divergem da superfície mais estável, em virtude da terminação $\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ não ser significativamente mais instável do que a terminação $\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ da (011). Além do mais, a presença de um número significativo de poliedros de coordenação $[\text{MoO}_4]$, em ambas as superfícies, dificulta à difusão dos átomos de prata em maior exposição, isto por razão da competição por espaço.

Para compreender os mecanismos associados a modificação da estrutura cristalina da superfície, computamos a função de correlação de pares ($g(r)$), o deslocamento quadrático médio, coeficiente de difusão (D) e a energia potencial relativa para cada simulação AIMD.

Os perfis de $g(r)$ quando aplicados a sistemas cristalinos quanto amorfos fornecem informações imprescindíveis no que diz respeito à integridade da ordem estrutural do material analisado¹⁷⁰⁻¹⁷². Assim, a **Figura 8** ilustra os perfis de $g(r)$ em função do valor de NAE aplicado para cada simulação AIMD. Os perfis de $g(r)$ com maior destaque representam a primeira, segunda, terceira e quarta distâncias médias Ag-Ag, Ag-Mo e Mo-Mo. Os perfis evidenciam que na ausência de NAE, os átomos de Ag tendem a manter uma distância mínima de 2,99 Å e estrutura ordenada. À medida que o NAE aplicado aumenta, a saber, quando 3e são absorvidos, as primeiras distâncias tendem a reduzir para valores inferiores ao do sistema neutro e ao bulk do β -Ag₂MoO₄, isto é 2,90 Å. A partir de 5e, as distâncias Ag-Ag apresentam comportamento distinto nas demais absorções, nesta se observa uma redução significativa das distâncias Ag-Ag, 2,80 Å, como também se nota um alargamento do pico, essa tendência se mantém para os demais valores de NAE. Especialmente, na última absorção, quando a altura do primeiro pico aumenta. Esse aumento indica que mais cátions Ag tendem a ter a suas distâncias reduzidas, isso acaba por impactar o aumento da desordem estrutural local e na modificação das ordens de curto alcance.

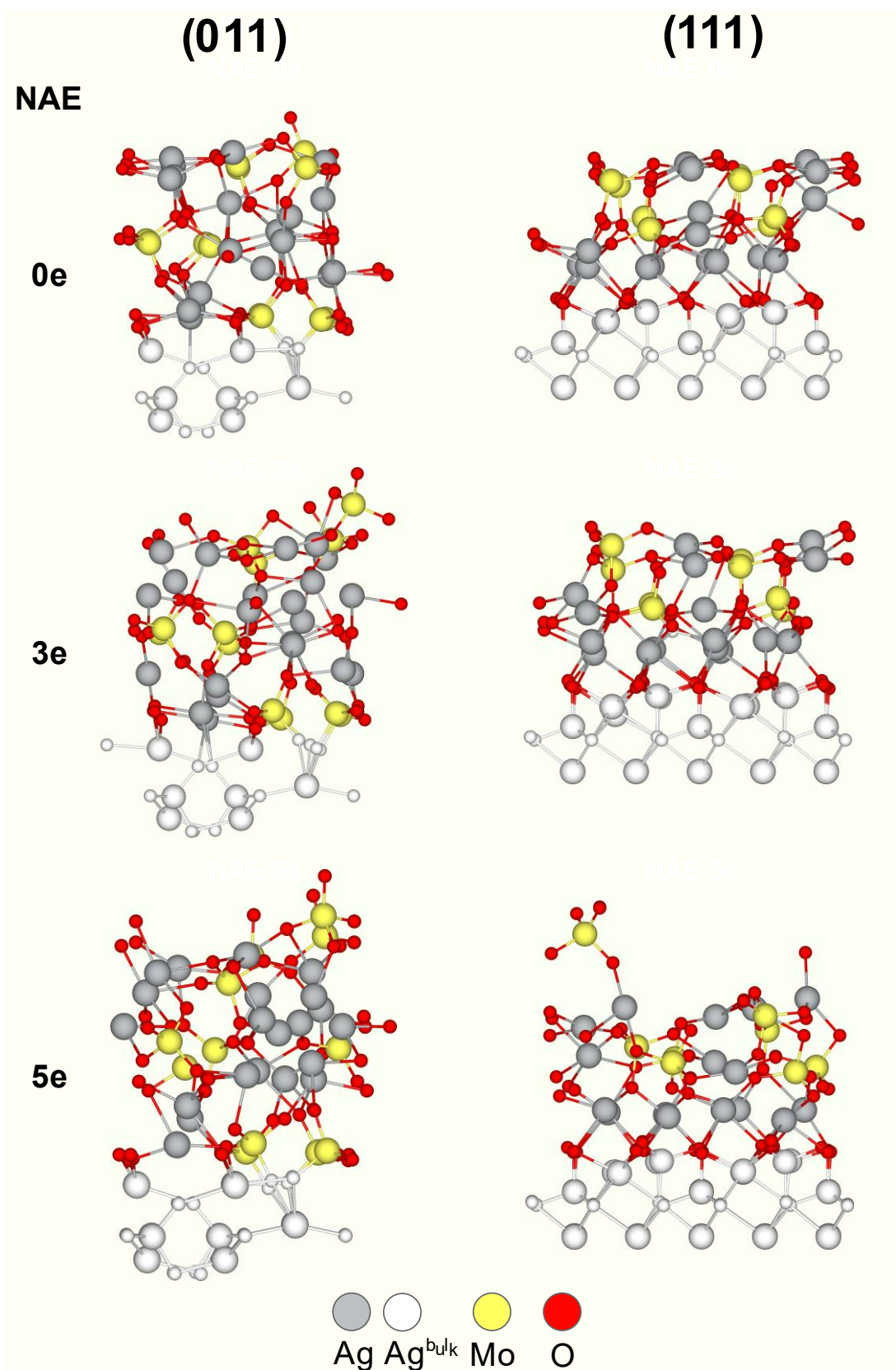


Figura 7: Vistas laterais das configurações finais das superfícies (011) e (111) em diferentes valores de NAE: 0, 3 e 5e.

A perda de ordem estrutural local torna-se evidente nos perfis de $g(r)$ das distâncias médias Ag-Mo e Mo-Mo. A redução da altura do pico majoritário das distâncias Ag-Mo, em conjunto com o aumento da altura do primeiro pico, mostra a mudança associada a transformações estruturais que promovem a semicristalização e a reconstrução da rede da superfície. De maneira semelhante, o perfil de $g(r)$ para a distâncias Mo-Mo, apresentada na **Figura 8**, revela um efeito similar, com a perda de intensidade nas distâncias mais curtas, de 4,10 Å, o que leva ao surgimento de uma nova distância média a 4,60 Å. Assim, essas mudanças indicam que, abaixo de um certo limiar, não há perda significativa de ordem estrutural. Contudo, quando 9e são absorvidos, a rede da superfície (011) sofre transformações atomísticas significativas, resultando em um aumento da desordem local e sinalizando uma semicristalização da rede.

Yin *et al.*¹⁷³ relataram que as distâncias Mo-Mo em pequenos clusters de Mo variam de 1,93 Å a 2,64 Å. As distâncias observadas, portanto, são superiores às apresentadas na literatura, o que indica que não há a formação de clusters de Mo no interior da superfície. Na verdade, um distanciamento progressivo surge entre os poliedros [MoO₄] das superfícies do β -Ag₂MoO₄, como pode ser observada na função de correlação de pares.

Além dessas características, percebe-se que os átomos mais internos, representantes do bulk na superfície não apresentaram grandes modificações em termos da sua altura para a segunda distância até a quarta; na verdade, se observa uma redução na largura dos picos. Esse efeito está associado com o aumento sucessivo da desordem estrutural e perda de médio e longo alcance.

Como resultado do alargamento do primeiro pico em $g(r)$, representado na **Figura 8**, nanoestruturas começam a se formar no interior da superfície. O processo de formação desses clusters de Ag ocorre quando três elétrons são introduzidos no sistema. Nesse ambiente, foram observados dímeros no interior da superfície com distância de 2,74 Å; nas AIMD seguintes esse dímero se desfaz, mas surge em outras regiões da superfície na forma de pares de dímeros com distâncias Ag-Ag semelhantes à observada a baixas absorções. Quando altos valores de NAE são aplicados, 4e, por exemplo, um cluster metálico já pode ser observado com uma distância média de 2,70 Å. A **Figura 9a** mostra esse processo de crescimento interno observado na superfície (011). Além do mais, de acordo com Chen *et al.*¹⁷⁴, as distâncias médias de pequenos clusters de Ag estão na ordem

de 2,85 e 2,90 Å. Nesse caso, os dímeros e clusters observados internamente à superfície possuem distâncias da mesma ordem de grandeza, o que confirma a tendência na formação de prata metálica internamente à superfície. Efeito análogo também já foi observado em outros semicondutores⁴⁴, especialmente no Ag_3PO_4 , $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, calculados de modo semelhante, isto é, por meio de métodos de primeiros princípios^{18,19,28}.

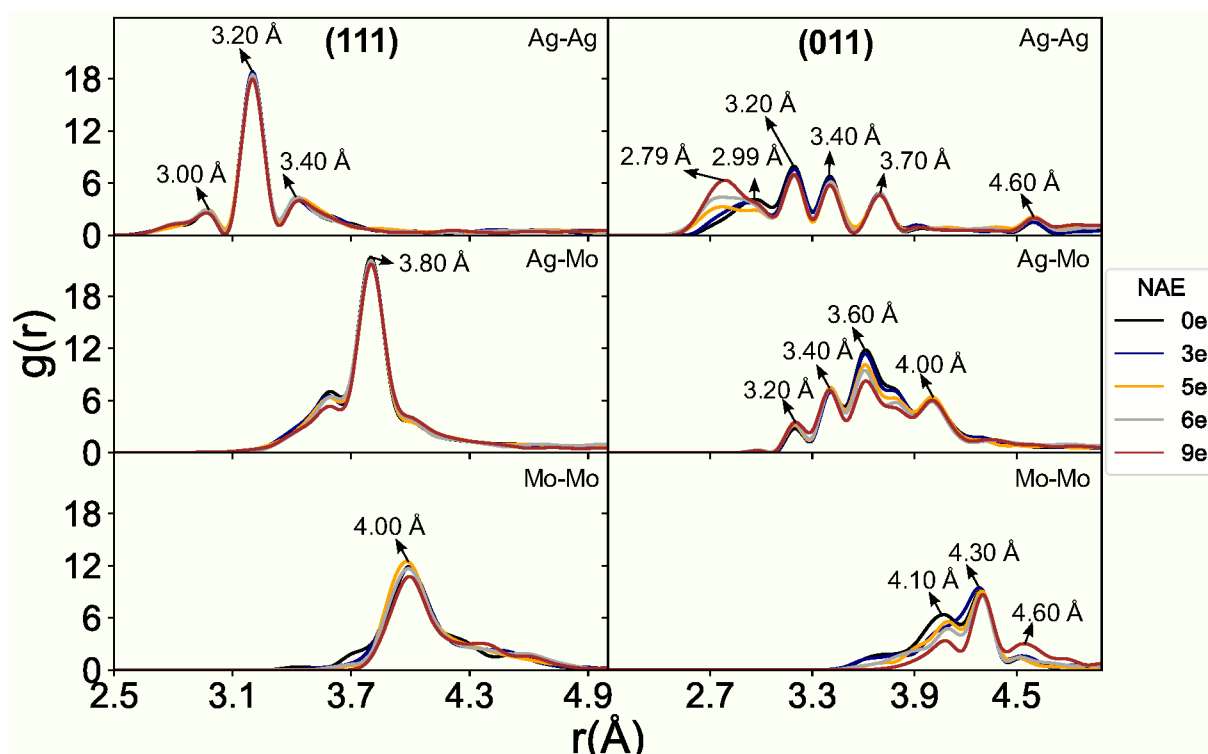


Figura 8: Função de correlação de pares computadas por meio das simulações AIMD a 2,0 ps os para as distâncias Ag-Ag, Ag-Mo e Mo-Mo quando diferentes valores de NAE são absorvidos pelas superfícies (111) e (011) do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$.

A **Figura 8** detalha a análise realizada na superfície (111). Os resultados demonstram que a absorção de elétrons na superfície não provoca alterações significativas nas distâncias entre os vizinhos, uma vez que não foram observados deslocamentos ou reduções na altura dos picos da função de correlação de pares das distâncias Ag-Ag. Isso sugere que os átomos de Ag permanecem em posições bem definidas, com a primeira, segunda e terceira distâncias de coordenação localizadas a 2,90, 3,20 e 3,40 Å, respectivamente. Além disso, as curtas distâncias observadas no primeiro pico não sugerem a formação de dímeros ou clusters de Ag, pois tais distâncias permanecem constantes em relação à superfície neutra. Portanto, essas curtas distâncias não estão associadas a possíveis interações entre os átomos de Ag. Ademais, as distâncias médias Ag-Mo e Mo-Mo também não revelaram alterações significativas na superfície

(111). Os perfis indicam que, embora os átomos de Mo e Ag flutuem em suas posições à medida que os elétrons são absorvidos, o ordenamento geral da superfície é mantido.

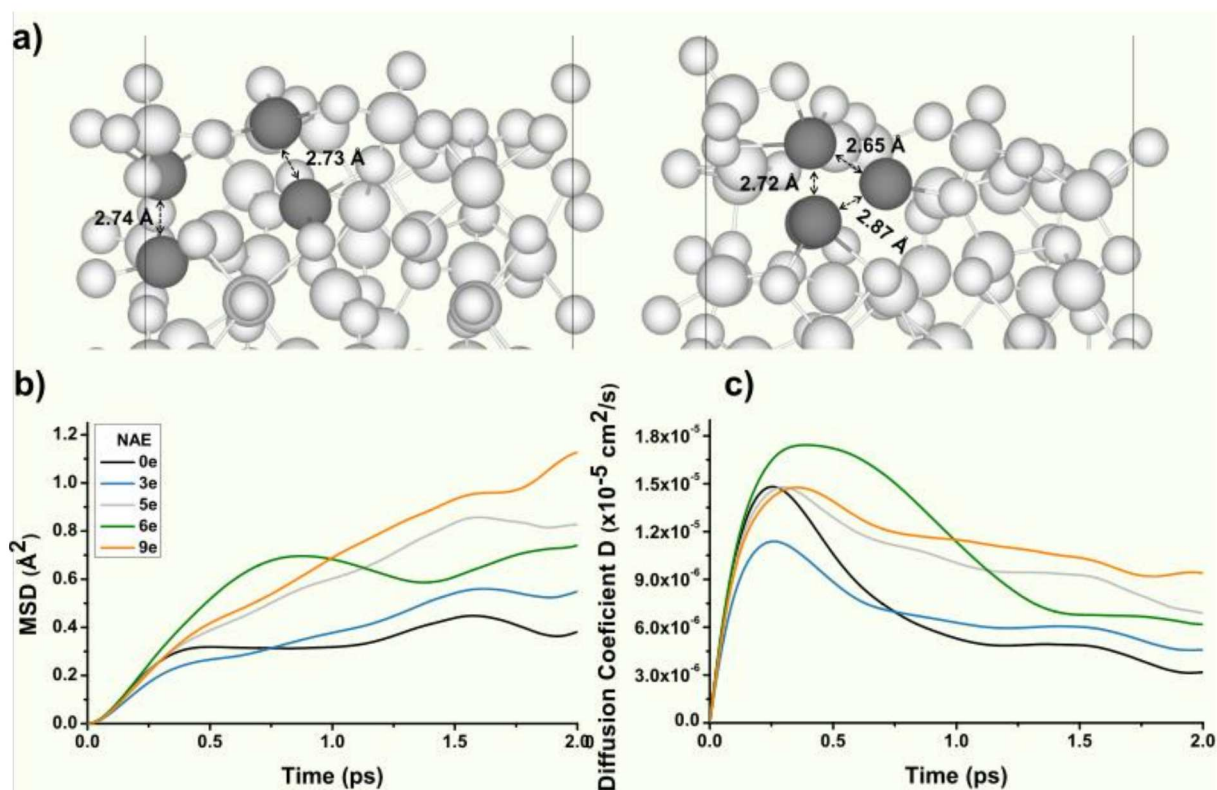


Figura 9: Processo de formação do cluster metálico no interior da superfície (011) do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$, em a), enquanto em b) e c) representação do deslocamento quadrático médio e o coeficiente de difusão (D) dos átomos de Ag em função do número de elétrons absorvidos pela superfície.

A **Figura 9b** apresenta o deslocamento quadrático médio (MSD) e o coeficiente D calculado para os átomos de Ag das primeiras duas camadas em função do número de elétrons adicionados (NAE) nas superfícies do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. Os resultados indicam uma perda progressiva de ordem estrutural com o aumento do NAE, especialmente na última absorção, onde foram detectadas mudanças significativas no número de coordenação dos átomos de prata internos. Além disso, as alterações nas posições de equilíbrio dos átomos de prata já são evidentes com a adição de um único elétron ao sistema. Para a superfície (111), os resultados mostram que as transformações estruturais só ocorrem após a absorção de uma quantidade significativa de elétrons (6e) (**Figura S6**). Abaixo desse limite, os átomos de Ag tendem a oscilar em torno de suas posições de equilíbrio, conforme relatado anteriormente. A última absorção resulta em um aumento mais significativo na desordem estrutural, sugerindo que o processo de semicristalização ocorre instantaneamente, sem a observação de uma transição gradual na rede cristalina. Essas características confirmam a superfície (011) como a mais suscetível à perda de ordem estrutural com a incidência de poucos elétrons. A perda de equilíbrio dos átomos

de prata reflete a facilidade com que esses cátions podem se deslocar para posições fora de suas localizações de equilíbrio. Efeito semelhante pode ser observado nos coeficientes (D) calculados ao longo das simulações AIMD no intervalo de tempo de 2,0 ps, exibido na **Figura 9c**.

Os perfis de energia potencial relativa nos valores limites em função das simulações AIMD são apresentadas nas **Figura 10** e **S5**, essa última presente no material em anexo. Conforme se observa, na **Figura 10**, a superfície (011) não exibe nenhuma alteração significativa, isto é, não ocorre nenhuma alteração que configure uma semicristalização do sistema. Apenas quando o valor de NAE aplicado está na ordem de 3e, nota-se um pequeno aumento na energia potencial, que indica o início da transição do sistema cristalino para semicristalino. A mudança nos perfis de energia potencial apenas fica mais evidente na absorção seguinte, onde então ocorre um aumento da energia potencial que indica claramente que o processo de difusão e subsequente formação de clusters ocorre. As variações notadas, consequentemente, na última absorção ilustram o processo de estabilização dos clusters metálicos formados. Na superfície (111) se observa uma frequente estabilidade do sistema frente a absorção de elétrons, essa estabilidade está associada com as características relatadas, onde, a absorção de poucos elétrons não tem energia suficiente para produzir transformações na superfície. O aumento na energia relativa apenas ocorre na última absorção, quando transformações ocorrem abruptamente resultando na semicristalização da rede.

Os efeitos estruturais explorados mostram que a absorção de elétrons sobre a superfície mais exposta provoca alterações significativas que proporcionam a formação de pequenos dímeros e clusters de Ag internamente à superfície. Sem contar que a absorção de elétrons produz esses clusters inicialmente pela difusão dos átomos de Ag menos expostos, a partir dos quais as distâncias Ag-Ag foram preferencialmente reduzidas, produzindo desse modo os efeitos observados.

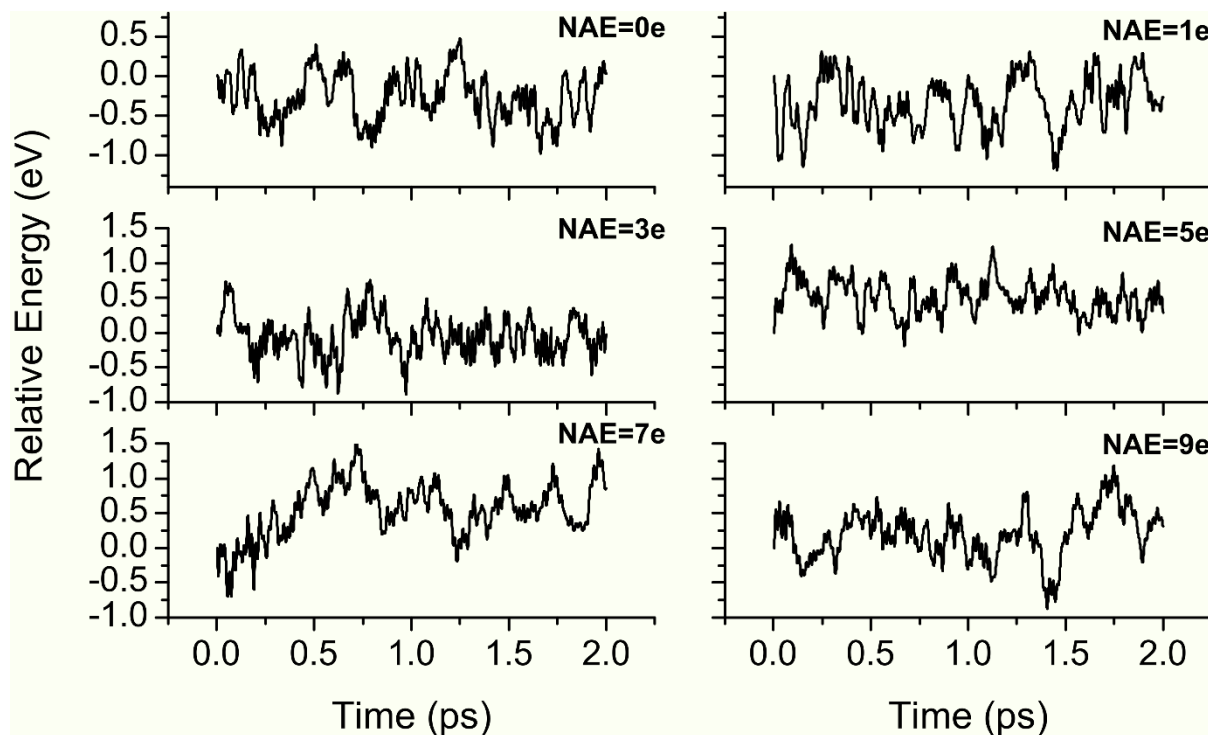


Figura 10: Perfil de energia relativa potencial da superfície (011) em função da absorção de elétrons (NAE).

5.2.4 ESTÁGIOS INICIAIS PARA O CRESCIMENTO DE AG METÁLICA

A partir das simulações AIMD realizadas com diferentes valores de NAE, para ambas as superfícies se constatou que os átomos mais internos apresentavam uma maior tendência à difusão em comparação com suas contrapartes mais expostas, univocamente para a superfície (011). Por essa razão, para entender melhor as rotas de difusão, o método NEB foi utilizado para calcular as barreiras de energia associadas ao deslocamento desses átomos. Além disso, foram realizadas otimizações geométricas para determinar a estabilidade dos átomos de Ag na superfície, com foco especial naqueles que demonstraram maior propensão à difusão nas simulações AIMD, deslocando-os para posições mais externas da superfície. Esta abordagem foi aplicada a todos os átomos superficiais nas terminações $\text{Ag}_4\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ da superfície (011).

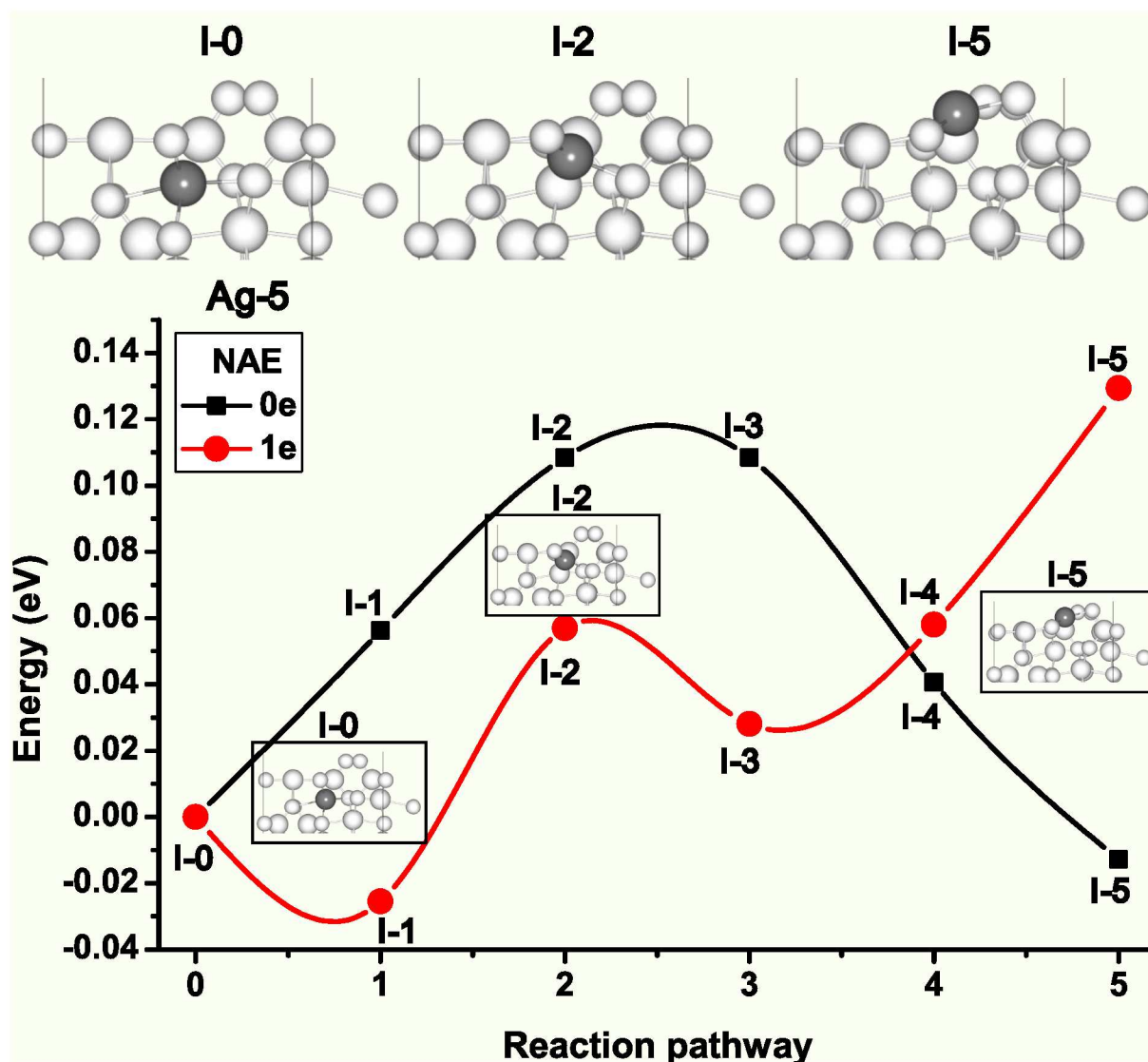


Figura 11: Perfil de energia e estruturas para o processo de difusão Ag-5 quando não há absorção de elétrons (linha na cor preta) e quando são absorvidos 1e (linha na cor vermelha) obtidas por meio dos cálculos NEB. As imagens nas posições superiores rotuladas de I-00, I-02 e I-05 revelam as estruturas inicial, intermediária e final da saída do Ag-5 ao longo da coordenada de reação.

Os resultados demonstraram que os átomos da camada superficial de ambas as superfícies não apresentaram estabilidade ao se deslocarem para fora da superfície. Com base nessa observação, a análise foi ampliada para incluir os átomos da segunda camada. Nessa camada, verificou-se que apenas os átomos da superfície (011) possuem a capacidade de difundir, alterando seus números de coordenação, enquanto os demais átomos mantêm suas posições originais. Como resultado, foram realizados cálculos NEB para os átomos Ag-5 e Ag-7 da superfície (011).

A **Figura 11** ilustra a evolução do processo de difusão do átomo de Ag-5, desde sua posição original (I-0) até a sua posição final estável (I-5), acompanhado do perfil de energia em relação à posição do átomo em movimento. A análise do perfil de energia

revela uma baixa barreira de energia de 0,11 eV para a saída do átomo de Ag-5, indicando sua significativa mobilidade. O mesmo processo foi aplicado ao átomo Ag-7 (**Figura S7**). A barreira de energia associada à saída do átomo Ag-7 é de 0,12 eV, similar à do Ag-5. Portanto, esses resultados demonstram que existem átomos de Ag superficiais que podem iniciar processos de difusão com barreiras energéticas relativamente baixas.

Para confirmar o comportamento dos átomos potenciais para iniciar o processo de difusão, calculou-se a barreira quando um elétron é absorvido pela superfície (011). A **Figura 11** apresenta o perfil de difusão, a qual revela que apenas o Ag-5 exibe um caminho de menor energia. Isso é evidenciado pela redução na barreira de energia no processo de difusão (linhas vermelhas) quando a superfície é carregada com apenas um elétron. No caso do Ag-7, o contraste observado é um aumento na energia. Além disso, conforme observado experimentalmente, a irradiação de elétrons sobre o β -Ag₂MoO₄ induz alterações no material apenas em áreas específicas^{38,159}. Embora ocorram modificações em outras regiões irradiadas, os nanocristais de Ag formados não são estáveis o suficiente, pois entram novamente no interior do β -Ag₂MoO₄. Essa característica pode ser compreendida em termos da presença dos poços no perfil de energia do Ag-5, na **Figura 11**; entretanto, um efeito análogo não foi observado no átomo Ag-7, o que indica que apenas alguns átomos apresentam a característica de reintrodução no material.

Outro efeito observado é a difusão dos átomos de prata mais internos, provocado pela absorção de elétrons, resultando em alterações locais que levam ao deslocamento do Ag-5 para uma posição acima de sua origem. Esse deslocamento indica que o caminho sugerido pelo método NEB pode ocorrer quando grandes doses de NAE são absorvidos pela superfície.

Além disso, a introdução de elétrons na superfície (011) causa alterações significativas nos ângulos de ligação O-Ag-O para os clusters [AgO₆] da segunda e terceira camadas (**Figura 12**). Como resultado, muitos desses ângulos deixaram de existir devido à significativa alteração do número de coordenação. Aqueles que permanecem sofrem reduções, por exemplo, os ângulos do [AgO₆] da segunda camada reduzem de 98° para 90°. Os clusters [AgO_{4.2V_O}], mais expostos, por sua vez, tinham ângulos de 177° e 85° e

76° quando a superfície não absorve elétrons; quando 20e são absorvidos, esses ângulos mudam para 131°, 92° e 92°, respectivamente.

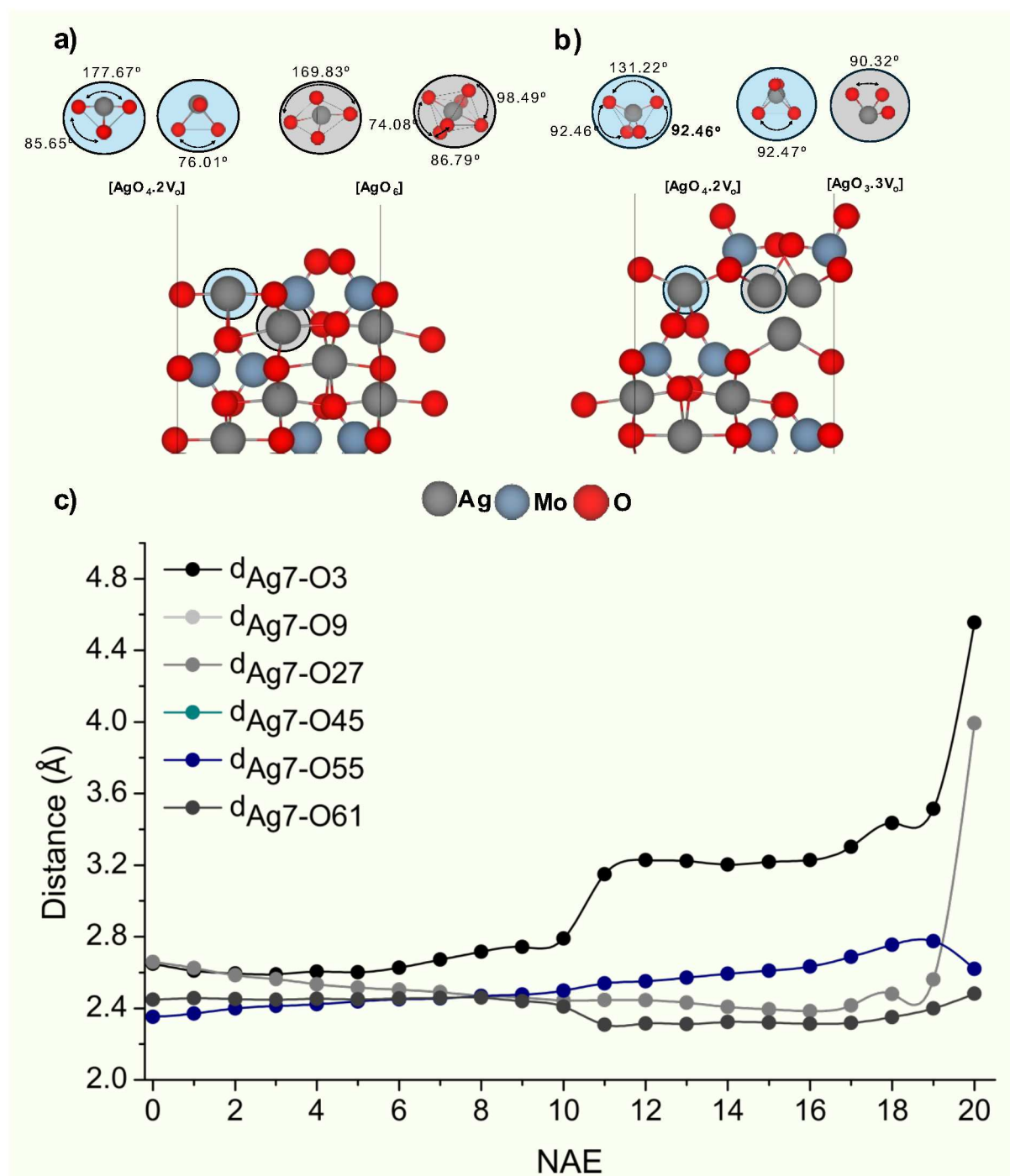


Figura 12: Representação da superfície (011) em a) quando o sistema está em ambiente neutro e em b) quando foi aplicado um valor de NAE de 20e. Em a) os átomos de Ag encontram-se na forma dos clusters $[AgO_{4.2V_o}]$ e $[AgO_6]$, em conjunto com os seus respectivos ângulos de ligação, enquanto em b) após forte perturbação do sistema os átomos de Ag encontram-se coordenados a $[AgO_{4.2V_o}]$ e $[AgO_{3.3V_o}]$. Em c) o perfil de estiramento das ligações Ag-O está exposto.

A absorção sequencial de elétrons pela superfície (011) sugere um mecanismo de difusão no qual os átomos de Ag presentes nos clusters $[AgO_6]$ desempenham um papel crucial nos estágios iniciais da formação de clusters metálicos. Além disso, a ausência de variações significativas de temperatura confirma que o processo é conduzido predominantemente pela absorção de elétrons. Esse comportamento indica que a temperatura não influencia na formação dos poliedros de Ag. Conforme relatado na literatura, óxidos ternários irradiados por elétrons permanecem abaixo de seus pontos de fusão, sendo que as perdas de simetria e ordem estrutural são atribuídas à irradiação de elétrons, e não ao aumento da temperatura²⁸.

5.2.5 EFEITOS ELETRÔNICOS DOS SISTEMAS PERTURBADOS

Para investigar a distribuição da densidade eletrônica nas configurações finais obtidas por meio das simulações AIMD para a superfície (011), realizamos uma análise eletrônica detalhada das configurações resultantes, incluindo os clusters formados no interior da superfície. Os resultados mostram que os átomos de Ag nos clusters $[AgO_4.V_o]$ e $[AgO_6]$ na superfície (011) do β - Ag_2MoO_4 apresentam uma deficiência de carga menor de 0,1 |e| (+0,68 |e|), em comparação com os mesmos átomos no bulk (+0,74 |e|)

A variação das cargas Bader dos átomos de prata mais expostos, especialmente aqueles situados na primeira e segunda camadas, em função do número de elétrons absorvidos (NAE), está apresentada na (**Figura 13c**). Os resultados indicam que, à medida que o NAE cresce, a densidade de carga Bader média dos átomos de Ag na superfície diminui. Quando 1e é absorvido, a carga média reduz-se para +0,66 |e|, evidenciando uma redução em relação à carga dos átomos de Ag no bulk. Essa diferença torna-se mais significativa à medida que um número maior de elétrons é absorvido, atingindo a maior redução média quando 9e são absorvidos, resultando em uma carga Bader média de +0,50 |e|.

Além da variação na carga Bader média para os átomos de prata, outra característica interessante observada foi a mudança de carga em cada cluster $[AgO_x]$ conforme o NAE aumenta ((**Figura 13c**). Os átomos Ag6, Ag7 e Ag8, localizados nos clusters nos poliedros mais coordenados $[AgO_6]$ reduzem mais que os átomos mais expostos à medida que o NAE absorvido aumenta. Embora, os átomos de Ag nos $[AgO_4.2V_o]$ também reduzem, esses ocorrem de forma menos significativa. Conforme se

observa na **Figura 13c**, os átomos de Ag apresentados com a coloração laranja não apresentam variação das Cargas Bader, isto é, esses átomos embora absorvam elétrons, não apresentam mudanças nas suas cargas, mesmo que a estrutura dos poliedros de coordenação tende a clusters menos coordenados. Contudo, os átomos de Ag com a cor azul evidenciam que esses reduzem mais significativamente. Fica claro que os átomos Ag6 ([AgO₆]) começam a reduzir quando 5e são absorvidos, embora ocorra uma flutuação de carga, na última absorção esse átomo possui uma carga de +0,21 |e|. O mesmo ocorre com o Ag8 ([AgO₆]), sendo que na última absorção apresenta uma carga Bader de +0,28 |e|. Esse comportamento é resultado de uma transformação estrutural na rede da superfície, provocada pela absorção de elétrons, onde os átomos mais internos perdem parte de sua coordenação e tornam-se [AgO₅.V_o] e [AgO₃.V_o], exibindo uma densidade de carga média mais reduzida em relação aos centros mais expostos.

Em relação aos átomos de Mo, centrados nos poliedros de coordenação [MoO₄], o comportamento foi distinto dos átomos de Ag, com uma pequena depleção nas cargas Bader, em torno de 0,1 |e|, quando 9 elétrons são absorvidos (**Figura S8**). Assim, a densidade eletrônica absorvida na superfície (011), transferida de cluster a cluster, leva à redução preferencial dos poliedros [AgO₆] e, em menor grau, dos [AgO₄.2V_o] e dos átomos de Mo.

A análise das cargas Bader médias dos clusters formados no interior da superfície (011) mostrou que, na ausência de absorção de elétrons, as cargas dos átomos são comparáveis às do bulk (+0,74 |e|). Contudo, após a absorção de 9e, a carga média reduz para +0,28 |e|, valor inferior à média dos átomos de Ag mais internos (+0,47 |e|), indicando que as cargas Bader do cluster formado tendem a se assemelhar ao da prata metálica.

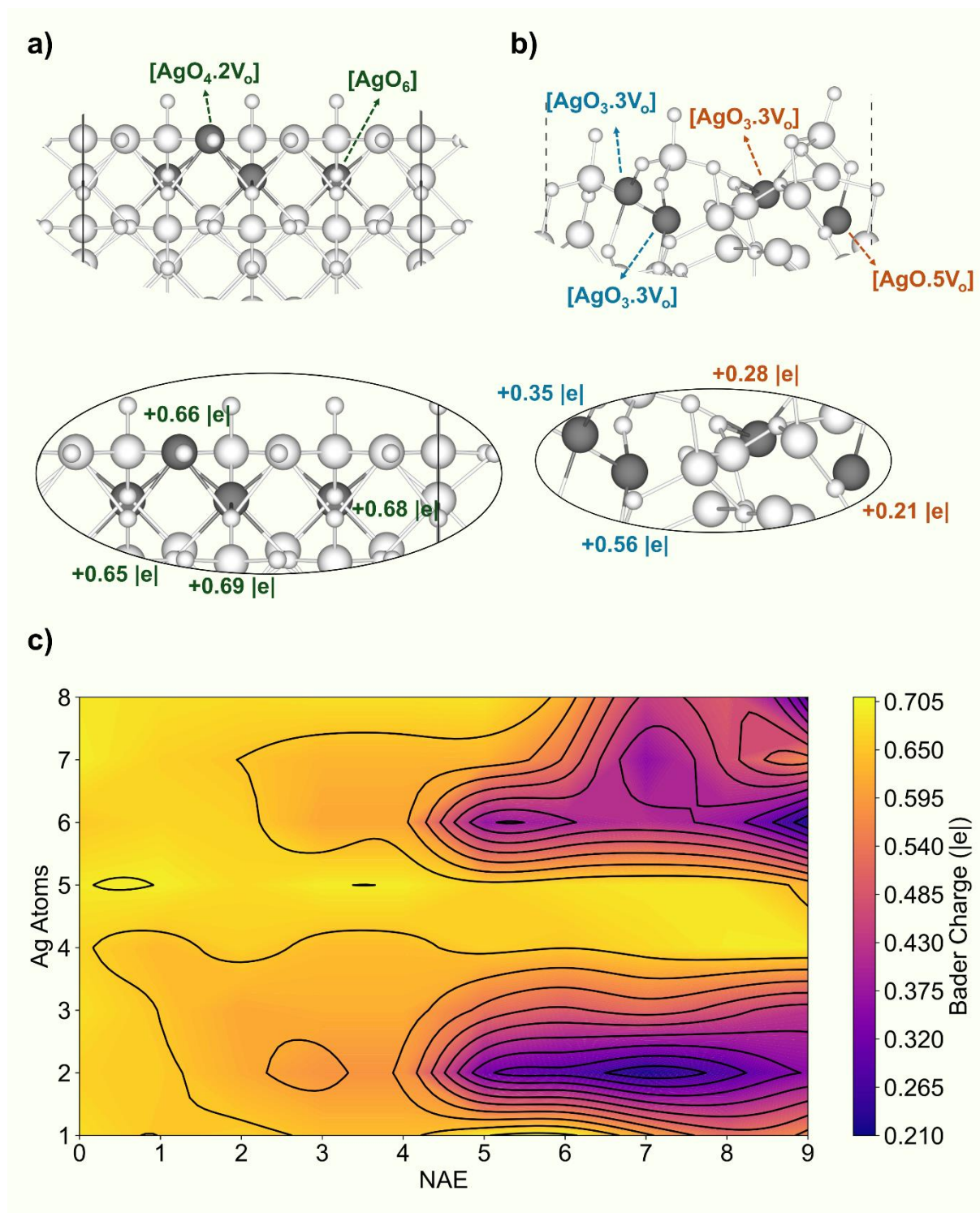


Figura 13: Cargas Bader e poliedros de coordenação dos átomos de Ag na superfície (011), em a) na ausência de absorção de elétrons e em b) quando são absorvidos 9e. Em c) cargas Bader dos átomos de Ag situados nas duas camadas mais expostas em função do número de elétrons absorvidos.

A fim de compreender a natureza topológica dos clusters formados, utilizamos a teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM). Os pontos críticos de ligação (BCP) entre dois átomos permitem a identificação das interações, e seus respectivos valores de densidade eletrônica (ρ) e da segunda derivada ($\nabla^2\rho(r)$) fornecem informações sobre a

natureza e a força da ligação química. Nesse sentido, os primeiros dímeros formados, quando a superfície absorve 3e, são caracterizados por ligações de camada fechada no interior da superfície. Essas ligações apresentam valores de Laplaciano e densidade positivos (2,54 u.a e 0,26 u.a), respectivamente. A **Figura 14** exibe os dímeros formados e os mapas topológicos das ligações formadas. Comparado com a ligação química no bulk de prata $Fm\bar{3}m$, parâmetros semelhantes (Laplaciano de 1,59 u.a e densidade de carga 0,21 u.a) foram observados, essa semelhança indica uma natureza metálica das ligações Ag-Ag formadas no interior da superfície (011).

Efeito semelhante foi observado quando o cluster foi formado, após a absorção de 4e pela superfície (011). Todas as interações Ag-Ag estão na ordem do dímero formado previamente, e são comparáveis aos valores da prata FCC. A **Figura S9** apresenta os parâmetros topológicos do cluster formado dentro da superfície (011) em comparação ao bulk da prata metálica.

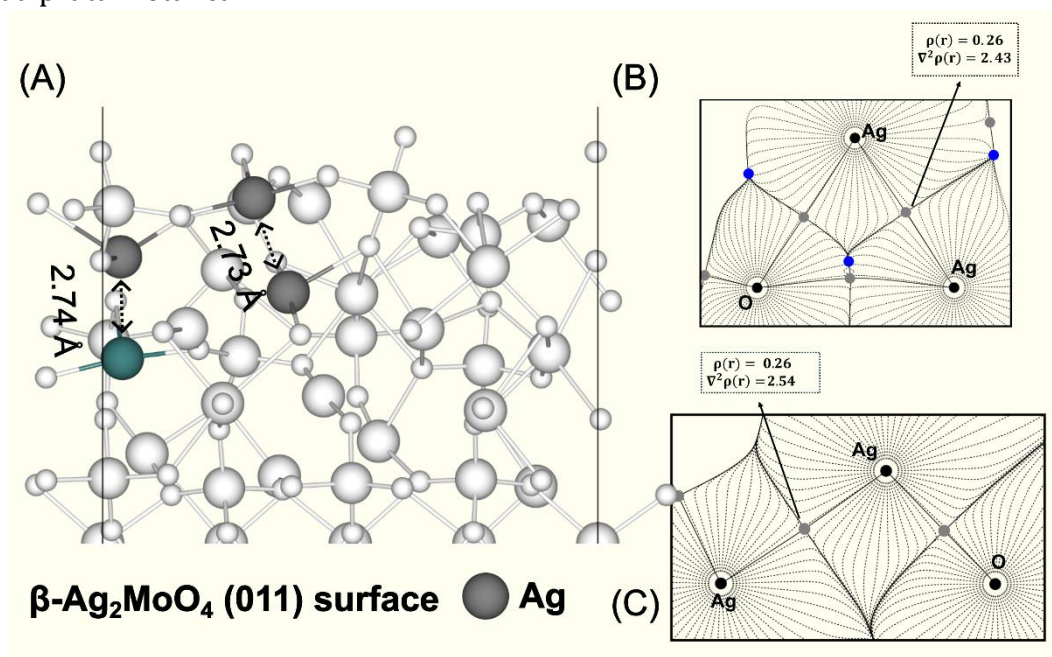


Figura 14: Análise topológica da densidade eletrônica dos dímeros formados no interior da superfície (110) é apresentado em (A). Os valores de densidade eletrônica ($\rho(r)$) e do Laplaciano ($\nabla^2\rho(r)$) em unidades atômicas nos Pontos Críticos de Ligação (BCPs) são relatados. Em (B) e (C), são mostrados os valores correspondentes para a interação Ag-Ag, com distâncias de 2,74 Å e 2,73 Å, respectivamente. As linhas de contorno são representadas por linhas tracejadas, enquanto o campo gradiente por linhas contínuas.

Embora a análise do parâmetro topológico seja um argumento convincente, notamos que ela pode ser complementada de acordo com critérios mais rigorosos. Uma das abordagens mais promissoras é a partição da energia da estrutura de bandas, por meio do método COHP (População de Hamilton para Orbital de Cristal). Desta forma, é possível obter as configurações dos estados de uma determinada interação, o que permite

aferir a existência de uma ligação química estável por meio da energia de interação entre pares de átomos. Os resultados da COHP estão apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2: Distâncias Ag-Ag e energia de interação COHP para diferentes pares de Ag nos clusters formados na superfície (011) do β -Ag₂MoO₄.

Ligação	Distância (Å)	E _{COHP} (eV/ligação)
Ag-Ag (Dimeros)	2,74	-0,164
	2,74	-0,179
	2,87	-0,248
Ag-Ag (Trímero)	2,72	-0,340
	2,65	-0,326
Ag-Ag (Fm $\bar{3}$ m)	2,87	-0,220

Do ponto de vista da química, a menor distância entre os átomos de Ag, leva a menor energia de interação. Essa característica fica evidente nas distâncias dos Ag-Ag dos clusters formados no interior da superfície (011). Ao comparar as distâncias e as energias interatômicas Ag-Ag, observar-se-á que distâncias variam entre 2,65 Å e 2,87 Å, sendo que os dímeros exibem distâncias constante de 2,74 Å. O trímero formado, por sua vez, mostra uma variação maior, com distâncias que vão de 2,65 Å até 2,87 Å, o que sugere uma geometria de característica assimétrica quando comparado aos dímeros formados. A distância entre os átomos de Ag no bulk de Ag também é de 2,87 Å, indicando uma ligação semelhante em termos de separação entre os átomos quando comparado ao trímero formado. Esta variabilidade nas distâncias é atribuída à diferente coordenação atômica e reorganização local dos clusters em resposta a absorção eletrônica.

Em termos de medida da força de interação entre os átomos de Ag, observamos que no caso dos dímeros, as interações são relativamente fracas, com valores de -0,164 e -0,179 eV/ligação. No trímero, as interações são significativamente mais fortes, atingindo até -0,340 eV/ligação, o que indica uma maior sobreposição dos orbitais e uma interação mais forte. Isso pode estar associado com o fato de que a geometria assimétrica do trímero favorece interações mais próximas entre os átomos. A geometria da Ag metálica Fm $\bar{3}$ m apresenta uma energia intermediária de -0,220 eV/ligação, refletindo uma interação típica de um sistema simétrico e ordenado, como é o caso do bulk de Ag metálica.

Portanto, a comparação entre os dímeros e trímeros formados no interior da superfície (011) com o bulk de Ag Fm $\bar{3}$ m revela tendências interessantes. Os dímeros por apresentarem interações mais fracas são rapidamente desfeitos, essa característica fica associada com um maior isolamento eletrônico entre os átomos. Por outro lado, os

trímeros apresentam interações mais fortes, por razão da redistribuição da densidade eletrônica proveniente da absorção de elétrons em torno dos átomos de Ag no qual esses são os que mais absorvem elétrons. Portanto, argumentamos que os descritores obtidos a partir da QTAIM e da análise de COHP indica que as interações Ag-Ag no cluster formado possui uma característica forte o que aponta para a formação de ligações químicas entre os átomos que compõem o trímero.

Esses resultados são consistentes com as expectativas de que a redução da coordenação atômica leva a uma variação significativa tanto nas distâncias Ag-Ag quanto nas energias de ligação, com implicações diretas na reatividade e nas propriedades eletrônicas desses sistemas.

5.3 CONCLUSÃO

Os feixes de elétrons de um microscópio eletrônico, tanto de transmissão quanto de varredura, são ferramentas essenciais para a visualização e caracterização de materiais em escala nanométrica. Entretanto, a exposição a elétrons de alta energia pode causar alterações temporárias ou permanentes na estrutura interna ou na superfície do material analisado. Neste trabalho, exploramos a física que rege o crescimento inicial de nanopartículas de Ag no β -Ag₂MoO₄. A análise desse fenômeno, fundamentada em modelos teóricos aqui apresentados, permitiu-nos investigar a essência do mecanismo de crescimento desencadeado pela absorção de elétrons na superfície. Os resultados indicam que os átomos de Ag localizados mais internamente, ao absorverem elétrons, migram para a superfície, sendo os prováveis responsáveis pela formação das nanopartículas observadas experimentalmente. Esses cálculos mostram que os clusters com coordenação completa na superfície (011) sofrem modificações, resultando em poliedros de baixa coordenação, que são preferencialmente reduzidos em comparação com os átomos mais expostos. Além disso, os átomos mais internos percorrem um caminho de difusão com baixa barreira de energia, inferior a 0,1 eV. Os perfis de energia ao longo da coordenada de reação mostram pequenos poços, o que pode explicar a reversibilidade e reabsorção observadas, conforme relatado na literatura. Esses cálculos fornecem uma compreensão mais detalhada dos mecanismos envolvidos na absorção de elétrons no β -Ag₂MoO₄. Em resumo, nosso modelo descreve os resultados experimentais previamente relatados e sugere como o crescimento de nanoestruturas de Ag pode ocorrer na superfície mais estável desse semiconductor. Contudo, ainda há muito a ser explorado, pois os estudos de

DFT continuam a ser essenciais para a compreensão e elucidação de mudanças atomísticas na superfície do cristal. Ademais, o rápido desenvolvimento de métodos computacionais possibilita a criação de modelos cristalinos mais realistas, levando-nos a reavaliar as teorias existentes sobre a química de superfície.

Capítulo 6

Reprinted with permission from *ACS Phys. Chem. Au* **2024**. <https://doi.org/10.1021/acspphyschemau.4c00062>. Copyright 2024 American Chemical Society.

INSIGHTS MECANÍSTICOS SOBRE A FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE AG EM SUPERFÍCIES DE B- Ag_2WO_4 ATRAVÉS DA IRRADIAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS

6.1 INTRODUÇÃO

Os materiais baseados em tungstato de prata (Ag_2WO_4) têm gerado amplo interesse científico e tecnológico por serem semicondutores multifuncionais, com diversas aplicações, como catálise, fotoluminescência, agentes antibacterianos e sensores de gás^{3,4,13,175–181}. Este material exibe um polimorfismo significativo, com as fases α - Ag_2WO_4 (ortorrômbica) e β - Ag_2WO_4 (hexagonal) sendo as mais estudadas devido à sua elevada atividade fotocatalítica^{4,12,13,17,89,178,182}. Uma estratégia conhecida para aprimorar a atividade do Ag_2WO_4 é a formação de nanopartículas de prata/ Ag_2WO_4 (Ag NPs/AWO). Especificamente, métodos químicos, como a redução por NaBH_4 ¹⁸³ ou por hidrato de hidrazina¹⁸⁴, têm sido utilizados para sintetizar essas nanoestruturas, o que acelera o processo de decomposição do azul de metileno ou a redução do CO_2 sob luz visível, respectivamente. Além disso, Mokhtar *et al.* desenvolveram um catalisador de Ag NPs/AWO para a reação de oxidação do metanol¹⁸⁵. De forma similar, Yang *et al.* utilizaram esse material como um catalisador eficiente para a redução de nitro- e azo-aromáticos¹⁵⁰, melhorando de maneira significativa o desempenho dessas reações ao aproveitar o efeito de ressonância plasmônica de superfície^{184,186}.

A capacidade de observar a evolução estrutural e das propriedades dos nanomateriais em resposta a estímulos externos, enquanto se aplica uma tensão elétrica, coloca a microscopia eletrônica de transmissão *in situ* (TEM) como um grande avanço na caracterização, produção e manipulação de nanoestruturas, destacando-se no contexto do nanomundo^{187,188}. A alta corrente em um feixe de elétrons tão excessivamente focado induz mudanças nos materiais^{109,114,189,190}, que tem sido amplamente utilizada para revelar propriedades físicas e químicas, proporcionando detalhes sobre as dinâmicas em espaço real com resolução atômica¹⁸⁸. Além disso, os feixes de elétrons são ferramentas versáteis em processos de fabricação em escala nanométrica, e diversos estudos têm

investigado os mecanismos de crescimento de metais em diferentes semicondutores de óxidos metálicos^{38,38,40,42,92,131,191-197}. Esses experimentos têm despertado um grande interesse no estudo das interações elétron-matéria, já que a formação e crescimento de nanopartículas metálicas podem transformar semicondutores do tipo n em n/p. Em particular, comportamentos de evolução microestrutural em óxidos metálicos simples, como o TiO₂, sob irradiação por feixe de elétrons, foram amplamente investigados^{17,198}.

Em um estudo pioneiro, nosso grupo de pesquisa relatou a observação em tempo real dos processos espontâneos de sinterização de filamentos de prata em AWO sob alto vácuo, utilizando microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-SEM)² *in situ*. Essa técnica emprega o feixe de elétrons para induzir cargas locais na superfície de AWO, promovendo a nucleação e crescimento de nanopartículas de Ag^{2,22-24,122,123,154,155,199} por meio da quebra das ligações químicas Ag-O nesse óxido metálico complexo^{15,200}. Dessa forma, a heteroestrutura Ag NPs/AWO pode ser formada tanto por feixe de elétrons quanto por irradiação de femtossegundos, resultando em um potente agente antifúngico e antitumoral¹²³ com eficiente atividade bactericida¹⁹. Além disso, o material híbrido quitosana/ α -Ag₂WO₄ pode provocar modificações significativas, alterando substancialmente suas propriedades físico-químicas. Como resultado, células de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Candida albicans* são eliminadas após a interação com o composto irradiado. Também demonstramos que a interação desse material híbrido com o SARS-CoV-2 leva à inativação do vírus por meio da produção de espécies reativas de oxigênio (ROS)²⁰. Recentemente, Maksoud *et al*²⁰¹, relataram os efeitos da irradiação por feixe de elétrons nas propriedades estruturais, ópticas, térmicas e dielétricas de filmes nanocompósitos de PVC/Ag₂WO₄. Esses estudos são exemplos claros da relação “estrutura-propriedade” e possuem importantes implicações para a pesquisa fundamental, além de abrirem novas possibilidades para descobertas e aplicações tecnológicas²⁰².

O β -Ag₂WO₄ mostra-se significativamente mais eficaz em termos de atividade antibacteriana em comparação com as outras fases de Ag₂WO₄¹⁷. Além disso, estudos anteriores indicaram que a segregação de prata e a formação de nanopartículas de Ag ocorrem no β -Ag₂WO₄ sob irradiação de feixe de elétrons^{18,28}. Este óxido metálico polimérico apresenta estruturas complexas, e os detalhes em escala atômica sobre a evolução da geometria e das propriedades eletrônicas sob irradiação de feixe de elétrons,

tanto em sua massa quanto nas superfícies expostas, são difíceis ou impossíveis de se determinar experimentalmente. Para superar esses desafios, neste trabalho, a geometria local e a estrutura eletrônica do β -Ag₂WO₄ foram rigorosamente investigadas antes e após os tratamentos de irradiação por elétrons, analisando os rearranjos da densidade eletrônica utilizando cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT) e simulações de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD). Nosso principal objetivo é responder a três perguntas centrais: (i) O que acontece com o excesso de densidade eletrônica, simulando o feixe de elétrons, quando se aproxima das superfícies (011), (111), (001) e (110) do β -Ag₂WO₄? (ii) Como os elétrons estão distribuídos neste material, e como essa distribuição se relaciona com os deslocamentos atômicos, migrações coletivas e modificações eletrônicas? (iii) A teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) pode oferecer insights sobre a força das ligações após a irradiação por elétrons do β -Ag₂WO₄? Analisamos a estrutura geométrica e eletrônica do β -Ag₂WO₄ e derivamos um mecanismo para os primeiros eventos na formação e crescimento de filamentos de Ag no cenário de irradiação de elétrons dos clusters [AgO_x] (x = 5 e 6) e [WO_y] (y = 4 e 5), que são os poliedros constituintes do β -Ag₂WO₄.

Nossos cálculos fornecem uma abordagem atomística para revelar as etapas iniciais do processo de crescimento de Ag metálico nas superfícies do β -Ag₂WO₄ sob aplicação de um feixe de elétrons. Os resultados obtidos não só ajudam a interpretar os resultados experimentais, como também fornecem, pela primeira vez, uma visão aprofundada sobre as etapas iniciais do crescimento de Ag metálico nas superfícies do β -Ag₂WO₄. Isso, por sua vez, contribui para a compreensão dos processos sinérgicos induzidos por feixe de elétrons entre o crescimento de nanopartículas de Ag e as mudanças nas propriedades estruturais e eletrônicas.

6.2 RESULTADOS

6.2.1 ESTRUTURA DE SUPERFÍCIE DOS SISTEMAS NÃO PERTURBADOS

A **Figura S10** mostra a estrutura tridimensional do bulk de β -Ag₂WO₄, que é composta por clusters distorcidos, referidos como [AgO_x]_d (x = 5 e 6) e [WO_y]_d (y = 4 e 5). A **Figura 15** fornece detalhes sobre a geometria das superfícies mais expostas na morfologia das amostras sintetizadas, incluindo as superfícies (110), (001), (111) e (011), com duas terminações, Z⁺ e Z⁻. Essas duas terminações foram computadas a partir de um conjunto de seis terminações para todas as superfícies, com exceção da (001), que apenas

quatro terminações possíveis foram computadas. Os valores de energia de clivagem para as superfícies construídas estão apresentados na **Tabela S1**. A superfície com menor energia de clivagem foi selecionada e analisada.

A estabilidade energética dessas terminações e sua composição, especialmente em relação aos poliedros de Ag subcoordenados foram avaliadas. A **Tabela 3** e **Tabela 4** apresentam os valores de γ_{surf} , D_b , os clusters de Ag expostos conforme a notação de Kröger-Vink, e a densidade de átomos de Ag.

Tabela 3: Energia de superfície (γ_{surf}), número de ligações quebradas (N_b), e densidade de ligações quebradas (D_b) para as diferentes terminações superficiais do β -Ag₂WO₄.

Superfícies	Terminação	$\gamma_{surf}(J/m^2)$	$N_b (nm^2)$	$D_b (nm^2)$
(001)	Z ⁺	1,34	13	1,05
	Z ⁻	1,43	4	0,32
(110)	Z ⁺	1,27	8	0,54
	Z ⁻	1,63	19	1,28
(011)	Z ⁺	0,38	16	1,14
	Z ⁻	0,38	13	0,93
(111)	Z ⁺	0,76	18	0,99
	Z ⁻	0,83	20	1,10

Os valores de γ_{surf} evidenciados na **Tabela 3** e **Tabela 4** apresentam a seguinte ordem de estabilidade: (011)-Z⁺ < (011)-Z⁻ < (111)-Z⁺ < (111)-Z⁻ < (110)-Z⁺ < (110)-Z⁻ < (001)-Z⁻ < (001)-Z⁺. Sendo que as terminações com os menores valores de energia são (011)-Z⁺ e (111)-Z⁺. Além disso, uma análise detalhada dos dados apresentados na **Tabela 3** e **Tabela 4** revelam a presença de defeitos, como clusters subcoordenados, em todas as terminações avaliadas. Para compreender de forma mais adequada a classificação dos clusters superficiais, empregamos a notação de Kröger-Vink¹⁶⁷, na qual um defeito, neste caso a ausência de oxigênio, com carga neutra (x) pode ser representada como V_O^x. Dessa forma, a estrutura sólida do material (bulk) por ser composta por clusters distorcidos, identificados como [AgO_x]_d (x = 5 e 6) e [WO_y]_d (y = 4 e 5), nos permite analisar os tipos de clusters subcoordenados e a densidade de ligações quebradas (D_b) em todas as terminações superficiais do β -Ag₂WO₄.

Tabela 4: Clusters de Ag e densidade de átomos de prata (D_{Ag}) para as superfícies do β - Ag_2WO_4

Superfícies	Terminação	Ag clusters	D_{Ag} (nm^2)
(001)	Z^+	$[AgO_4.V_O^x]$, $[AgO_3.3V_O^x]$, $[AgO_3.2V_O^x]$	6,5
	Z^-	--	0,0
	Z^+	$[AgO_4.V_O^x]$, $[AgO_3.2V_O^x]$, $[AgO_3.3V_O^x]$, $[AgO_2.3V_O^x]$	5,4
(011)	Z^-	$[AgO_3.2V_O^x]$, $[AgO_4.V_O^x]$, $[AgO_2.4V_O^x]$, $[AgO_4.2V_O^x]$, $[AgO_5]$	4,7
	Z^+	$[AgO_4.V_O^x]$, $[AgO_3.2V_O^x]$, $[AgO_5]$	5,4
(110)	Z^-	$[AgO_2.3V_O^x]$, $[AgO_4.V_O^x]$, $[AgO_3.2V_O^x]$	5,4
	Z^+	$[AgO_3.3V_O^x]$, $[AgO_2.3V_O^x]$, $[AgO_4.V_O^x]$, $[AgO_3.2V_O^x]$	5,5
(111)	Z^-	$[AgO_3.2V_O^x]$, $[AgO_2.4V_O^x]$, $[AgO_4.V_O^x]$, $[AgO_3.3V_O^x]$, $[AgO_4.2V_O^x]$	2,7

Na superfície (110), a terminação Z^- apresenta um número significativo de ligações quebradas, resultando em uma terminação bem mais instável do que Z^+ . Além disso, a presença de clusters de prata mais subcoordenados exemplifica sua maior instabilidade. Por fim, a superfície (001) apresenta uma diferença notável na composição de clusters subcoordenados. Enquanto Z^+ , a terminação mais estável, é composta por $[AgO_4.V_O^x]$, $[AgO_3.3V_O^x]$ e $[AgO_3.2V_O^x]$, Z^- consiste apenas em clusters $[WO_4.V_O^x]$ e $[WO_3.V_O^x]$, o que resulta em maiores graus de distorção e maior instabilidade. Portanto, por razão da terminação Z^+ ser mais promissora, no que diz respeito a sua estabilidade energética, frente a contraparte ativa, todos os modelos de superfícies construídos buscaram expor Z^+ .

6.2.2 EFEITOS DINÂMICOS DE SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR AB-INITIO (AIMD)

6.2.2.1 ESTÁGIOS INICIAIS DA FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE AG

A **Figura 16** apresenta evidências do grau de desordem estrutural, eletrônica e das transformações atomísticas em cada sistema após a absorção de elétrons, que são consistentes com a estabilidade de cada superfície. A superfície (111) mantém a ordem inicial de maneira mais robusta em comparação com os outros sistemas. Em contrapartida, a superfície (001) demonstra uma rápida perda de ordem estrutural, devido à sua menor estabilidade. Essa transição de ordem para desordem na faceta (001) é acompanhada por rearranjos estruturais que induzem mudanças significativas na coordenação local dos cátions de Ag. A **Figura 17** exibe os deslocamentos médios quadráticos (MSD) calculados para os átomos de Ag nas superfícies ao longo das simulações AIMD. Os resultados confirmam um aumento no estado de ordem-desordem

das superfícies (001), (011) e (110) quando o NAE é de 3e para as respectivas superfícies. Na face (111), os átomos de Ag mostram um afastamento das posições de equilíbrio, uma vez que o MSD com baixa absorção de elétrons exibe um deslocamento significativo em comparação com o sistema neutro. No entanto, a perda de simetria ou o aumento do estado de desordem ocorre apenas quando o NAE é de 5e. Portanto, em valores baixos de NAE, as superfícies (001), (011) e (110) exibem uma semicristalização mais rápida e significativa do que a (111).

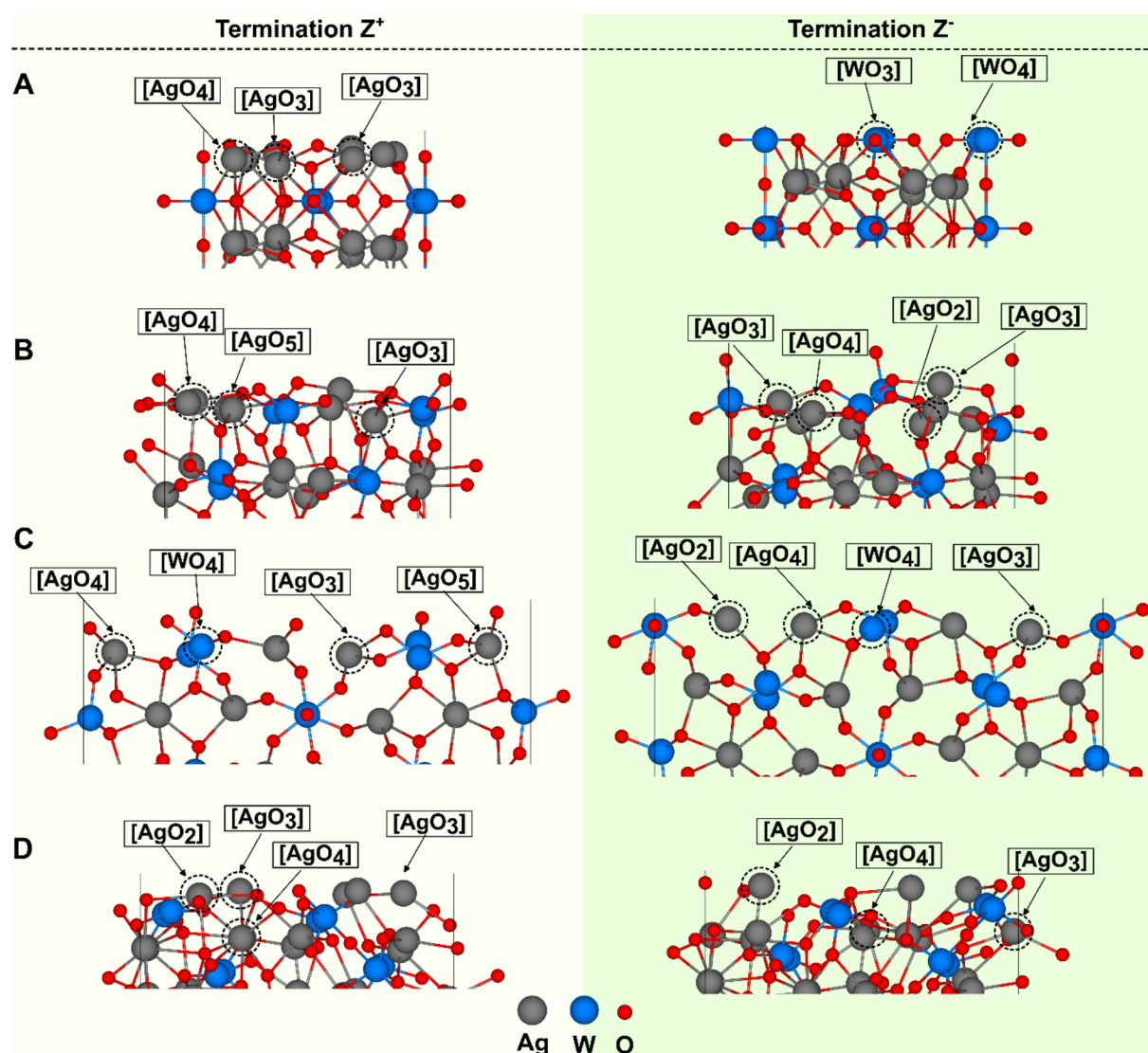


Figura 15: Representação esquemática da geometria das terminações Z^+ e Z^- das superfícies de $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$: (001), (011), (110) e (111), ilustradas em A, B, C e D, respectivamente. As esferas cinza, azul e vermelha representam os átomos de prata, tungstênio e oxigênio, respectivamente.

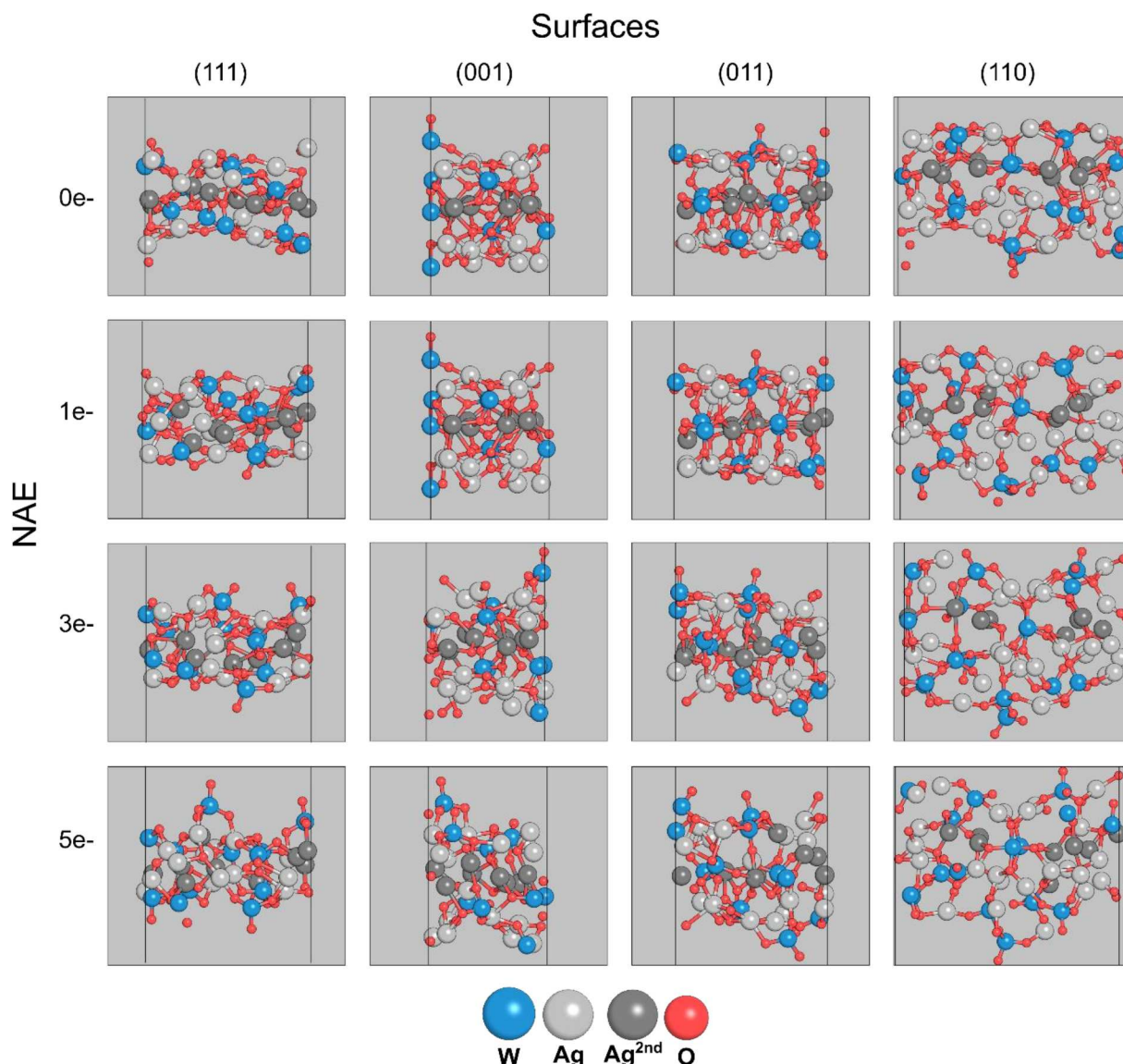


Figura 16: Vistas laterais das configurações finais das superfícies (111), (001), (011) e (110) do β -Ag₂WO₄ quando diferentes valores de elétrons são absorvidos.

Para obter insights sobre as modificações estruturais, calculamos a função de correlação de pares, $g(r)$, e os resultados para o bulk e as superfícies do β -Ag₂WO₄ são mostrados nas **Figura 18** e **S11**. Os picos mais distintos no bulk correspondem às primeiras, segundas, terceiras e quartas distâncias Ag-Ag. No entanto, para as superfícies, ocorre uma mudança abrupta na qual o pico máximo da primeira distância aumenta enquanto os picos das segunda e terceira distâncias desaparecem. Deve-se notar que o primeiro pico se desloca para distâncias Ag-Ag mais curtas, enquanto sua intensidade aumenta conforme o número de elétrons adicionados aumenta. Esse comportamento indica que os cátions de Ag tendem a difundir da sua coordenação local preferida, enquanto o alargamento dos picos reflete uma intensificação na desordem local da estrutura. No entanto, essas superfícies desordenadas possuem algum grau de ordem

química de curto alcance, que pode estar relacionado a mudanças locais nos comprimentos de ligação entre vizinhos associados aos ambientes de coordenação distintos dos átomos de Ag. A adição de elétrons perturba o equilíbrio no estado fundamental entre átomos e elétrons, produzindo assim tensões mecânicas e forças que resultam em um grau significativo de desordem estrutural.

A superfície (001) (**Figura 18**) revela que as distâncias Ag-Ag nos clusters de prata são de aproximadamente 2,90 e 3,10 Å, sendo essas menores do que as encontradas no bulk do β -Ag₂WO₄ (3,20 Å). Conforme relatado por Chen *et al.*¹⁷⁴, o comprimento das ligações Ag em pequenos clusters varia entre 2,85 e 2,90 Å. Com o aumento do número de elétrons adicionados, as distâncias Ag-Ag diminuem ainda mais, alcançando 2,88 Å. Nesse sentido, os clusters formados dentro das superfícies apresentam distâncias similares às observadas em pequenos clusters de prata (**Figura S10**).

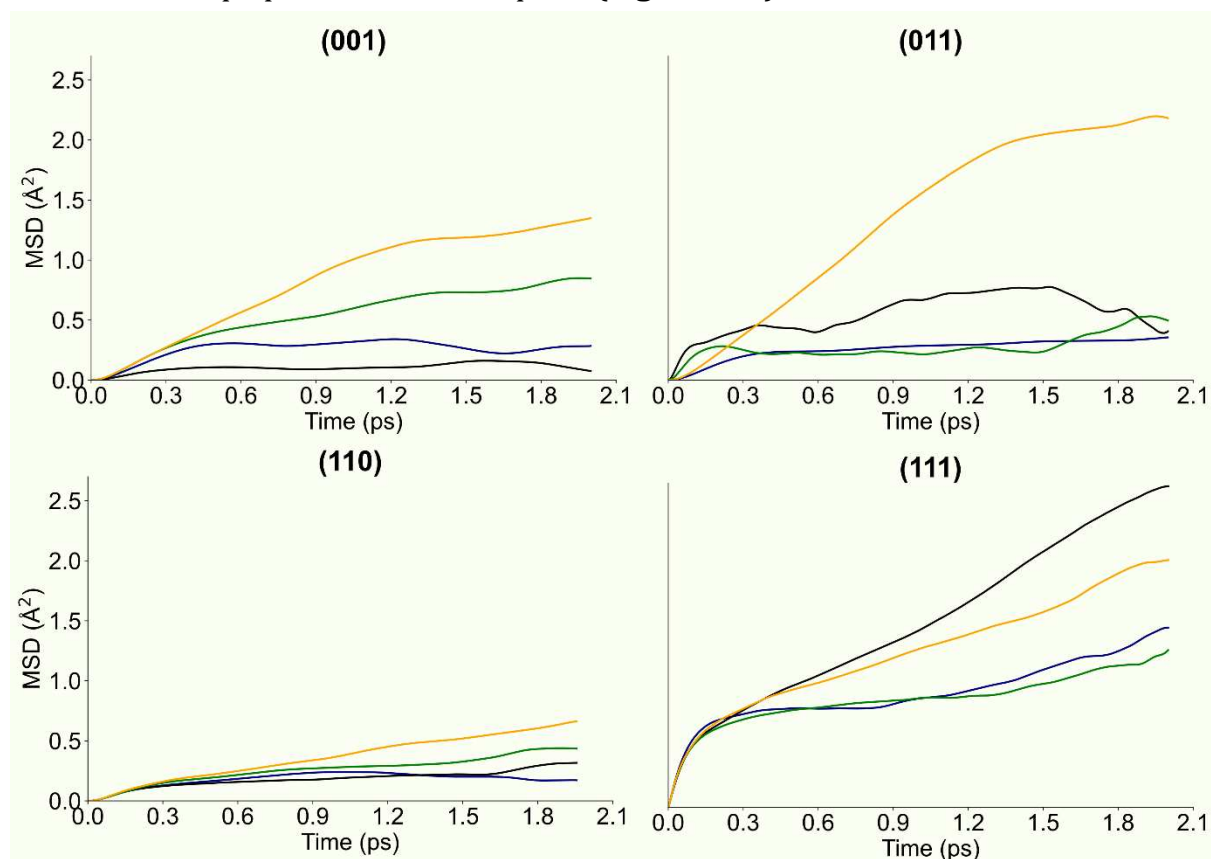


Figura 17: Deslocamento quadrático médio para as superfícies (001), (011), (110) e (111) ao longo das simulações AIMD quando diferentes valores de elétrons são absorvidos NAE.

Um efeito semelhante ocorre na superfície (011) (**Figura 18**), onde pode-se observar o desaparecimento dos três picos mais proeminentes e sua subsequente fusão em 2,81 Å. Nas outras superfícies, como (110) e (111), é evidente que os átomos de prata estão a distâncias menores em comparação com o bulk, sendo essa observação mais significativa na superfície (111) (**Figura 18**), onde o alargamento do pico em 2,85 Å indica a aproximação de mais átomos de prata. No caso da superfície (110), poucas mudanças estruturais foram observadas.

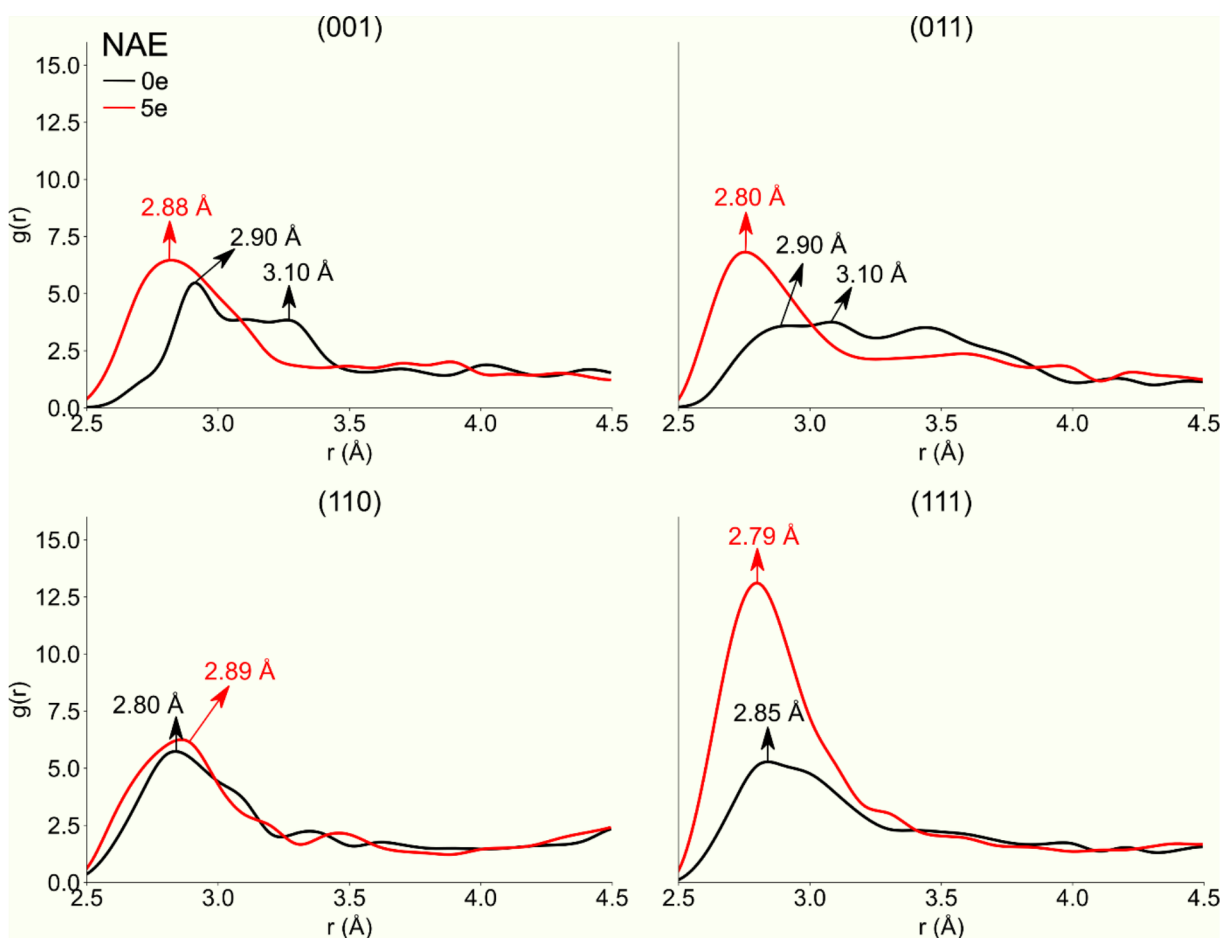


Figura 18: Função de correlação de pares obtidos por meio das simulações AIMD sob incidência de elétrons e tempo de 2.0 ps para as distâncias Ag-Ag nas diferentes superfícies do β - Ag_2WO_4 .

Da mesma forma, também analisamos as funções $g(r)$ para as distâncias Ag-O (**Figura S12**). Com o aumento do NAE, torna-se claro que os primeiros picos tendem a se unificar e se deslocar para distâncias maiores, refletindo o alongamento das ligações Ag-O nos clusters $[\text{AgO}_x]$.

As distâncias Ag-Ag nas configurações mais representativas das superfícies, com diferentes números de elétrons absorvidos, foram analisadas para confirmar as características estruturais. Os resultados indicam que o aumento do NAE leva à formação

de dímeros e clusters internos em algumas superfícies. Nessas regiões, há a criação de vacâncias de prata, transformando o material de semiconductor do tipo p para um n/p localmente. Como resultado, a irradiação de elétrons gera um novo semiconductor com uma distribuição aleatória de vacâncias de prata e oxigênio.

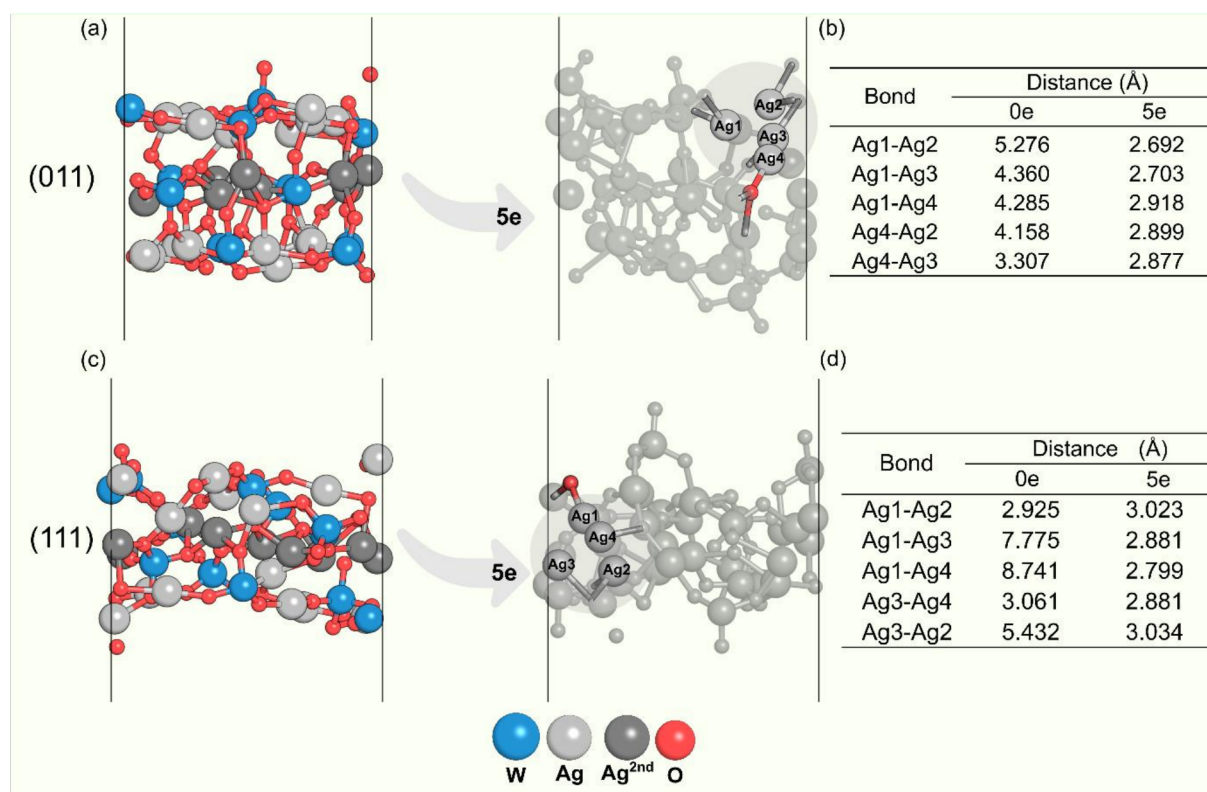


Figura 19: Configurações representativas das superfícies (011) e (111) para NAE de 0 e 5e em (a) e (c), respectivamente. Em (b) e (d), são mostradas as distâncias Ag-Ag do tetraedro formado internamente na superfície.

Uma análise das distâncias médias Ag-Ag entre os átomos de prata nos tetraedros formados na superfície (011) (**Figura 19ab**) mostra que, no sistema neutro, essas distâncias são superiores a 4,0 Å. Com o aumento do NAE, essa distância tende a cair para 2,80 Å, permitindo a observação da formação de um cluster de prata. A superfície (111), assim como a (011), mostrou a formação de um cluster de prata interno (**Figura 19cd**). Ao analisar as distâncias médias entre os átomos de prata no cluster formado, observou-se uma redução significativa, passando de 3,73 para 2,90 Å.

A superfície (111) exibe mudanças significativas nas distâncias Ag-Ag. A **Figura 19** ilustra a formação de um tetraedro de Ag dentro da superfície. A análise das distâncias médias entre os átomos que compõem esse cluster revela que, em condições neutras e com a adição de 5e, as distâncias médias são de 4,88 Å e 2,85 Å, respectivamente. Essas distâncias são semelhantes às observadas no cluster encontrado na superfície

(011), sugerindo que a adição de elétrons induz a formação de clusters de Ag. É importante destacar que os clusters de Ag se formam de maneira mais evidente nas superfícies (011), (111) e (001). Por outro lado, não foi observado nenhum cluster de Ag internamente na superfície (110).

Essas transformações podem ser analisadas a partir das energias potenciais relativas mostradas nas **Figuras S13 a S16**, que demonstram um aumento na energia potencial associado à perda de ordem estrutural induzida pela absorção de elétrons. Esse aumento de energia ocorre em todas as superfícies, implicando que todas elas se tornam amorfas. A diferença está no fato de que, nas superfícies (011), (110) e (001), é necessário adicionar 5e para observar a difusão e a consequente formação de aglomerados metálicos de Ag, enquanto na superfície (111), apenas 3e são suficientes para produzir as deformações que culminam na aglomeração dos átomos de Ag.

Esses resultados se assemelham muito aos compostos subvalentes relatados na literatura^{203,204}, onde o fenômeno do excesso de elétrons é discutido. Semelhante a esses sistemas, observamos um excesso de elétrons nos aglomerados de prata isolados, que exibem características metálicas semelhantes aos do bulk da prata $Fm\bar{3}m$. Nos sistemas descritos aqui, no entanto, o excesso de elétrons é influenciado pela irradiação de elétrons do microscópio, resultando em dosagens de elétrons maiores do que as observadas em compostos subvalentes. Consequentemente, o aparecimento de subestruturas metálicas leva à formação de sistemas intrigantes com potenciais novas aplicações, que merecem maior exploração em pesquisas futuras.

6.2.3 EFEITOS ELETRÔNICOS

Para entender a distribuição da densidade eletrônica em cada sistema, analisamos a estrutura eletrônica das configurações representativas de cada faceta e os

clusters formados internamente. A **Figura 20** mostra a carga Bader efetiva dos cátions de prata mais superficiais em função do número de elétrons adicionados.

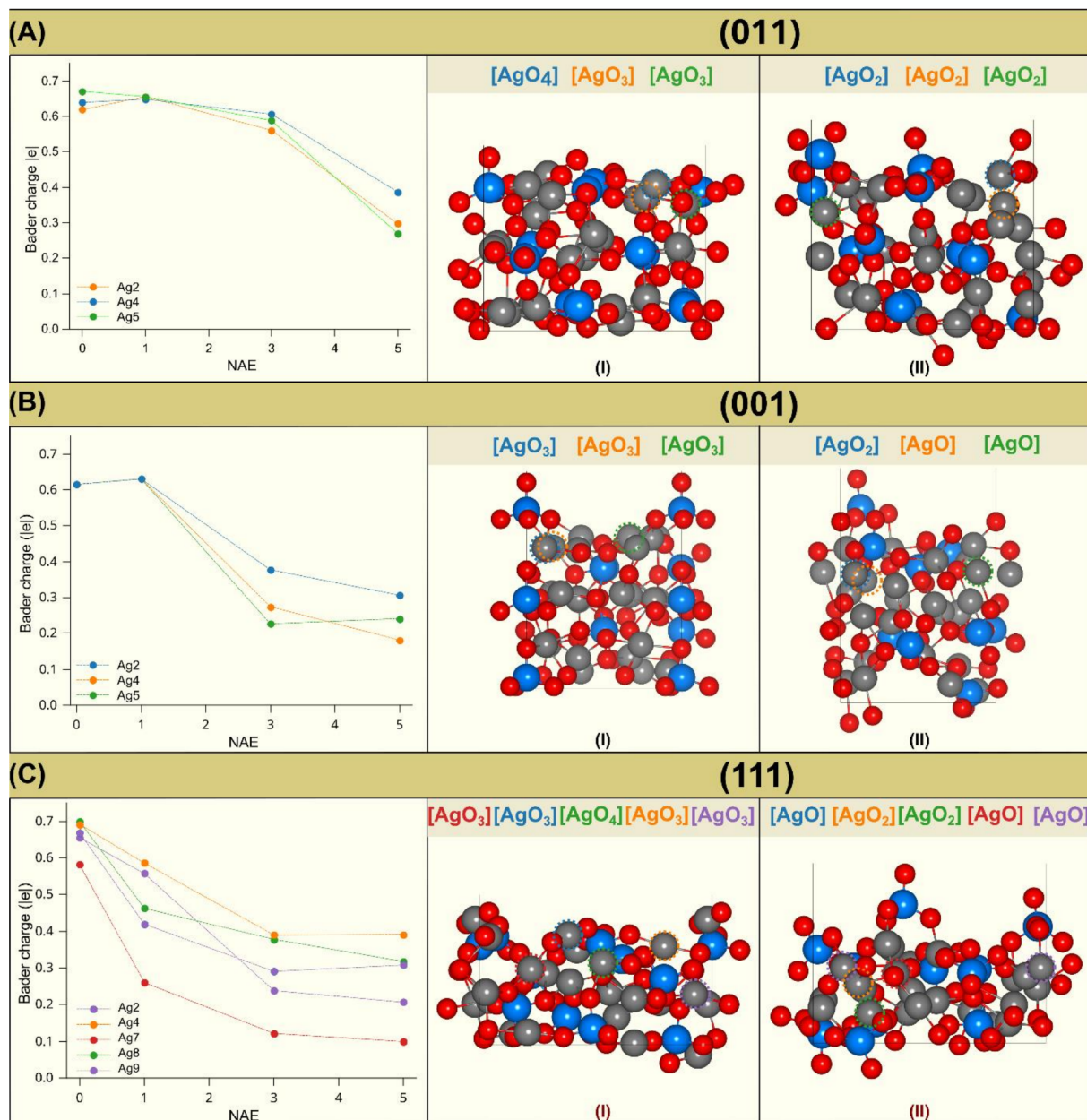


Figura 20: Cargas de Bader dos átomos de Ag mais externos foram analisadas para as superfícies (A) (011), (B) (001) e (C) (111). Nos gráficos à esquerda, observa-se a variação dessas cargas em função do número de elétrons absorvidos (NAE), considerando diferentes átomos de prata (Ag2, Ag4, Ag5, Ag7, Ag8, Ag9). À direita, os modelos das superfícies mostram (I) o estado inicial (NAE = 0) e (II) após a absorção de 5 elétrons (NAE = 5e). As representações estruturais destacam os diversos poliedros de coordenação de Ag, como $[AgO_4]$, $[AgO_3]$ e $[AgO_2]$, com uma codificação de cores consistente com os átomos correspondentes nos gráficos à esquerda.

Uma análise dos resultados das cargas Bader revela que nas superfícies (111) e (001), os átomos de prata apresentam uma tendência mais forte para redução, com a carga média em ambas as superfícies sendo de +0.30 |e|. Nas demais faces, ou seja, (011) e (110), os átomos de prata mais superficiais também apresentam uma tendência para redução, embora em uma escala inferior, com a carga média de Bader desses cátions sendo de +0.50 |e|. Portanto, a diferença de ambiente eletrônico de cada superfície sugere que a absorção de elétrons tem um efeito mais significativo na (111) e (001) do que em (011) e (110).

Na superfície (111), os clusters $[AgO_2]$ e $[AgO]$, apresentam uma redução superior na densidade eletrônica. Por outro lado, os clusters mais coordenados não apresentaram uma redução tão significativa. Um efeito semelhante foi observado na superfície (001), especialmente nos clusters $[AgO]$. Esse comportamento é interessante, pois indica a existência de mecanismos distintos na redução e formação de Ag metálica. Um primeiro mecanismo está associado aos clusters mais coordenados, os quais requerem mais elétrons para alcançar resultados equivalentes aos dos clusters menos coordenados. O segundo mecanismo está relacionado aos clusters menos coordenados, visto que reduzem mais ao incorporar elétrons. Estendendo essa análise aos cátions de Ag que constituem os clusters formados nas superfícies (011) e (111), a carga média Bader foi reduzida de +0.67 |e| para +0.28 |e|. Os resultados mostram que os átomos de prata que formam o cluster internamente as superfícies têm uma tendência ao caráter metálico.

As propriedades relacionadas a densidade de carga ($\rho_{bcp}(r)$) nos pontos críticos de ligação (BCP) (3, -1), bem como o seu laplaciano, ($\nabla^2\rho_{bcp}$), para as distâncias Ag-Ag no cluster formado no interior da superfície (011) e (111) está exposto na **Figura 21 e Tabelas S2 e S3**.

A análise dos parâmetros topológicos apresentados nas **Tabela S2 e S3**, obtidos por meio da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM), fornece informações relevantes sobre a natureza das interações entre os átomos de prata (Ag) nos clusters e na prata metálica $Fm\bar{3}m$. A distância Ag-Ag (d_{Ag-Ag}), a densidade eletrônica no

ponto de ligação ($\rho_{\text{bcp}}(r)$) e o laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho_{\text{bcp}}$) foram analisados para diferentes sistemas.

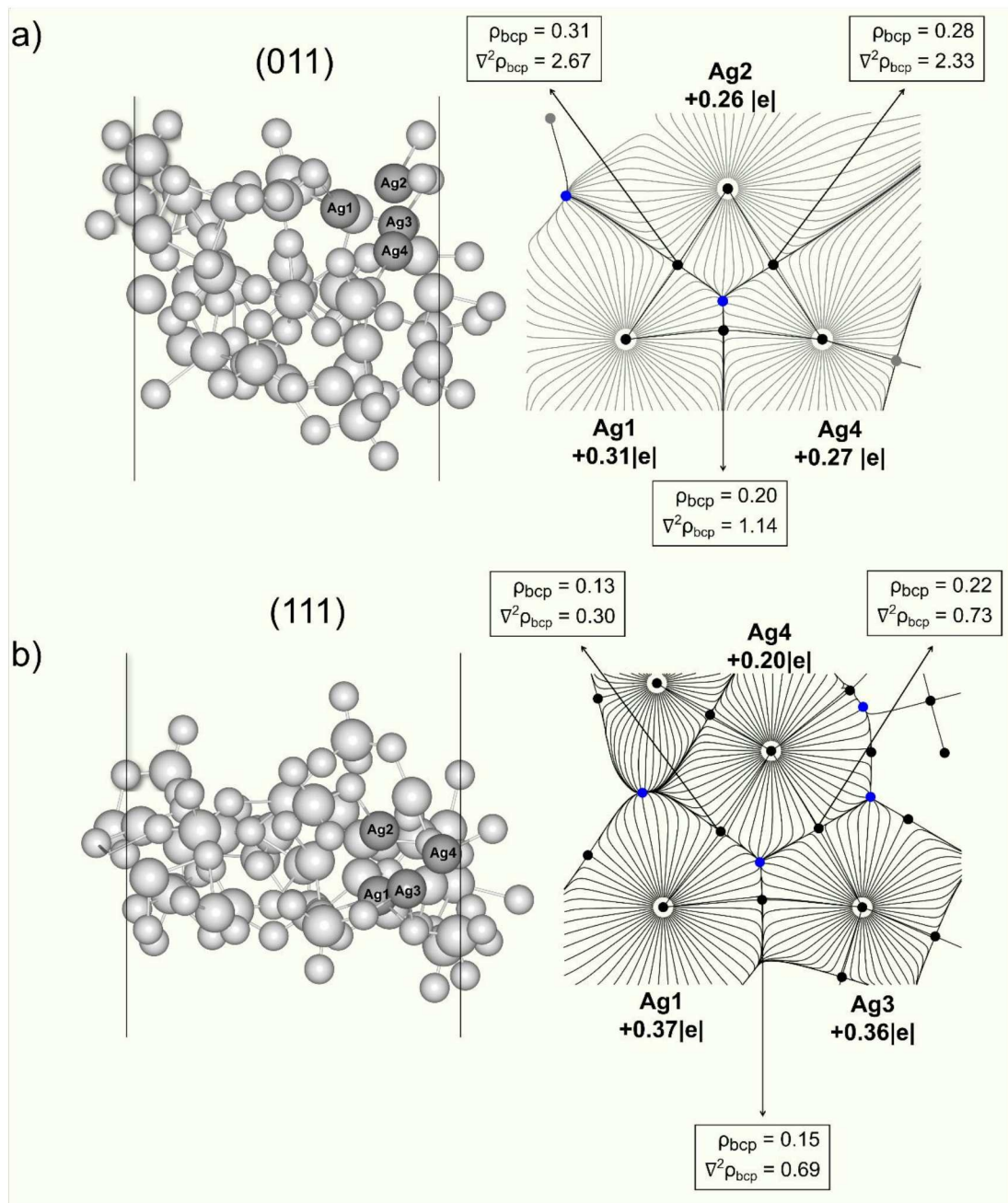


Figura 21: Cargas Bader dos átomos de Ag que compõem os clusters formados nas superfícies (011) e (111), em conjunto com o mapa topológico da densidade de carga das interações Ag-Ag, com os valores de densidade eletrônica e laplaciano em unidades atômicas nos pontos críticos de ligação (BCP).

Primeiramente, observa-se que as distâncias Ag-Ag variam entre 2,66 Å e 2,91 Å para o cluster na superfície (011) e 2,80 Å e 2,99 Å para o cluster na superfície (111), enquanto o valor para a prata metálica $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ é de 2,87 Å. Essa semelhança nas distâncias interatômicas sugere que os clusters formados exibem uma estrutura relativamente semelhante à da prata metálica $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. No entanto, a variação nas distâncias indica

diferenças nos graus de interação e distorção entre os átomos de Ag. Essa característica fica mais evidente no tetraedro formado na superfície (111).

Conforme se observa, a adição de elétrons nas superfícies produziu um cluster de prata com parâmetros topológicos equivalentes ao da prata metálica. As propriedades topológicas na última adição de elétrons indicam que ligações Ag-Ag são formadas durante as absorções elétrons. Embora, esses clusters metálicos sejam formados no interior das superfícies, nota-se a diferença nos parâmetros topológicos, a saber, $(\rho_{\text{bcp}}(r))$ e $(\rho_{\text{bcp}}(r))$ para a superfície (011) e (111). De acordo com a **Figura 21a**, os clusters internos da superfície (011) a densidade eletrônica varia de 0,21 e 0,32. Esses valores sugerem que, à medida que a distâncias entre os átomos de Ag reduz, mais concentrado tornam-se a densidade eletrônica na região de ligação, o que consequentemente indica em interações mais fortes. O laplaciano da densidade eletrônica $(\rho_{\text{bcp}}(r))$, por sua vez, aponta para uma maior delocalização entre os átomos.

Em contraste, na superfície (111) (**Figura 21b**) tanto a densidade eletrônica quanto o laplaciano variam em quantidades que se assemelham significativamente ao da prata metálica, o que sugere interações com maior caráter metálico, em que a densidade eletrônica está mais bem distribuída entre os átomos. Embora, as distâncias Ag-Ag ($d_{\text{Ag-Ag}}$) esteja em uma ordem superior ao da prata metálica $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ e ao cluster formado no interior da superfície (011).

Portanto, esses resultados teóricos lançam luz sobre a formação de clusters de Ag induzida pela injeção de elétrons nas superfícies de $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. Esse processo é evidente para todos os sistemas, mas o efeito é mais pronunciado nas facetas (111) e (011), nas quais se observou a formação de clusters metálicos que evoluíram para filamentos conforme observado nos estudos experimentais conduzidos por Roca *et al*^{18,28}.

O $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ é um semicondutor intrínseco do tipo n devido às vacâncias de oxigênio, que tornam os elétrons os principais portadores de carga. A absorção de elétrons adicionais em regiões aleatórias induz a difusão de átomos de Ag, levando à formação de aglomerados metálicos de Ag, criando vacâncias de prata e, consequentemente, gerando regiões locais do tipo p. Assim, essa análise teórica caracteriza um novo semicondutor do tipo n/p, composto por uma matriz semicondutora do tipo n com uma distribuição aleatória de regiões localizadas do tipo p^{18,28}.

6.3 CONCLUSÃO

A interação dos elétrons com a matéria é fundamental para entender o comportamento dos materiais quando o feixe de elétrons das técnicas de microscopia eletrônica é focado nas superfícies do β - Ag_2WO_4 . Essa interação pode alterar a estrutura química e as propriedades eletrônicas do material focalizado. Adquirir dados energéticos e estruturais sobre materiais irradiados é uma parte fundante para apoiar observações e racionalizar a formação de nanocompósitos de Ag sobre as superfícies do β - Ag_2WO_4 . Diante disso, conduzimos cálculos de primeiros princípios e simulações Car-Parrinello à temperatura ambiente para estudar os estágios iniciais da formação e crescimento de nanoestruturas de Ag NPs sob estímulo de feixe de elétrons. Portanto, as principais conclusões podem ser sumarizadas da seguinte forma:

1. A superfície (011) apresentou maior estabilidade mesmo com um ambiente de coordenação dos poliedros $[\text{AgO}_x]$ superficiais incompletos.
2. O processo de crescimento inicial das nanoestruturas de Ag foi racionalizado em quatro etapas:
 - a. Primeiro, poliedros específicos $[\text{AgO}_x]$, presentes na segunda camada, são mais reduzidos.
 - b. O processo de nucleação começa, mas permanece altamente instável.
 - c. Os átomos de prata formam pares de dímeros que se estabilizam.
 - d. Os dímeros de Ag formam um cluster que cresce em tamanho.
3. A temperatura ambiente fica evidente que as superfícies (011), (111) e (001) do β - Ag_2WO_4 sofrem alterações mais significativas em sua ordem estrutural, resultando na formação de um cluster de Ag internamente a superfície.
4. Os resultados da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas indicam a formação de ligações de camada fechada Ag-Ag dentro das superfícies mencionadas. Esses clusters têm como origem a redução dos $[\text{AgO}_x]$ localizados no interior e em algumas posições de maior exposição.

Portanto, com base em cálculos de primeiros princípios, este estudo revela que as superfícies podem ser modificadas por meio da absorção de elétrons, o que, por sua vez, contribui para a compreensão de processos sinérgicos entre o crescimento de clusters

metálicos de prata e reforça a noção de que as superfícies podem ser monitoradas quando processos complexos ocorrem.

CAPÍTULO 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Os dois materiais estudados nesta tese, isto é, o β -Ag₂MoO₄ e o β -Ag₂WO₄ foram avaliados por meio de métodos de primeiros princípios, os quais proporcionaram uma compreensão mais precisa de como os elétrons são absorvidos e dos efeitos que eles causam na estrutura química das superfícies, bem como nas suas propriedades eletrônicas. Essas características ficaram evidentes na formação de um cluster com densidade eletrônica semelhante à da prata metálica, formado no interior das superfícies do β -Ag₂MoO₄ e do β -Ag₂WO₄. Ademais, ressalta-se que esses efeitos representam apenas os estágios iniciais, pois outros processos ocorrem simultaneamente e estão associados com a produção dos nanofilamentos de prata observados por meio das técnicas de FE-SEM e TEM. Portanto, embora as análises apresentadas nos capítulos 5 e 6 sejam descritores rigorosos dos fenômenos observados experimentalmente, outras abordagens podem ser empregadas. Por exemplo, o uso de machine learning para o treinamento de campos de força para esses sistemas específicos poderia aumentar o tempo de simulação, visto que, no método Car-Parrinello, a limitação computacional restringe as simulações desse tipo de sistema a poucos picosegundos. Além disso, o método de duas temperaturas também pode ser empregado para avaliar a influência da temperatura no processo de perda de ordem e simetria estrutural em todas as possíveis terminações dos materiais estudados.

Além disso, a modelagem das vacâncias de oxigênio e defeitos estruturais pode ser aplicada para explorar o efeito de vacâncias e outros defeitos gerados pela absorção de elétrons. A avaliação dessa característica pode prever a estabilidade de diferentes terminações com o aumento da concentração de vacâncias e seus respectivos impactos na reatividade superficial. Outra característica que poderá ser avaliada futuramente é a influência da irradiação de elétrons nos estados eletrônicos da banda de condução e de valência. Avaliar corretamente o impacto da absorção eletrônica no band gap afeta diretamente o desenvolvimento de dispositivos fotocatalíticos ou eletrônicos de maior eficiência. Por fim, outra propriedade que pode ser analisada é a estabilidade das diferentes superfícies, tanto antes quanto após a irradiação de elétrons.

Portanto, essas e outras estratégias podem ser empregadas para trazer mais detalhes sobre os diversos processos que ocorrem simultaneamente quando elétrons são

absorvidos pelas superfícies, como suas propriedades eletrônicas são alteradas após essa interação e como isso impacta a reatividade química superficial. Essas e várias outras abordagens farão parte de futuros trabalhos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Andres, J.; Longo, E.; Gouveia, A.; Costa, J. P. C.; Gracia, L.; Oliveira, M. In Situ Formation of Metal Nanoparticles through Electron Beam Irradiation: Modeling Real Materials from First-Principles Calculations. *J. Mater. Sci. Eng.* **2018**, 7 (3), 2–13.
- (2) Longo, E.; Cavalcante, L. S.; Volanti, D. P.; Gouveia, A. F.; Longo, V. M.; Varela, J. A.; Orlandi, M. O.; Andrés, J. Direct in Situ Observation of the Electron-Driven Synthesis of Ag Filaments on α -Ag₂WO₄ Crystals. *Sci. Rep.* **2013**, 3 (1), 1676. <https://doi.org/10.1038/srep01676>.
- (3) Roca, R.; Sczancoski, J.; Nogueira, I.; Fabbro, M.; Alves, H.; Gracia, L.; Santos, L. S.; De Sousa, C.; Andrés, J.; Luz, G.; others. Facet-Dependent Photocatalytic and Antibacterial Properties of α -Ag₂WO₄ Crystals: Combining Experimental Data and Theoretical Insights. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5 (8), 4091–4107.
- (4) Lin, Z.; Li, J.; Zheng, Z.; Yan, J.; Liu, P.; Wang, C.; Yang, G. Electronic Reconstruction of α -Ag₂WO₄ Nanorods for Visible-Light Photocatalysis. *ACS Nano* **2015**, 9 (7), 7256–7265. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b02077>.
- (5) Tang, J.; Ye, J. Correlation of Crystal Structures and Electronic Structures and Photocatalytic Properties of the W-Containing Oxides. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (39), 4246–4251.
- (6) Suthanthiraraj, S. A.; Sarojini, S. Ionic Transport and Surface Morphological Studies on SbI₃-Ag₂WO₄ Mixed System for Solid State Battery Applications. *Chem Sci Trans* **2012**, 1 (1), 13–22.
- (7) Cavalcante, L.; Almeida, M.; Avansi Jr, W.; Tranquilin, R.; Longo, E.; Batista, N.; Mastelaro, V. R.; Li, M. S. Cluster Coordination and Photoluminescence Properties of α -Ag₂WO₄ Microcrystals. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (20), 10675–10687.
- (8) Zhang, R.; Cui, H.; Yang, X.; Tang, H.; Liu, H.; Li, Y. Facile Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Rod-like Nanosized Silver Tungstate. *Micro Nano Lett.* **2012**, 7 (12), 1285–1288.
- (9) Da Silva, L. F.; Catto, A. C.; Avansi, W.; Cavalcante, L. S.; Andrés, J.; Aguir, K.; Mastelaro, V. R.; Longo, E. A Novel Ozone Gas Sensor Based on One-Dimensional (1D) α -Ag₂WO₄ Nanostructures. *Nanoscale* **2014**, 6 (8), 4058–4062.
- (10) Longo, V. M.; De Foggi, C. C.; Ferrer, M. M.; Gouveia, A. F.; Andre, R. S.; Avansi, W.; Vergani, C. E.; Machado, A. L.; Andres, J.; Cavalcante, L. S.; others. Potentiated Electron Transference in α -Ag₂WO₄ Microcrystals with Ag Nanofilaments as Microbial Agent. *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118 (31), 5769–5778.
- (11) Dutta, D. P.; Singh, A.; Ballal, A.; Tyagi, A. K. High Adsorption Capacity for Cationic Dye Removal and Antibacterial Properties of Sonochemically Synthesized Ag₂WO₄ Nanorods. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014 (33), 5724–5732.
- (12) Chen, H.; Xu, Y. Photoactivity and Stability of Ag₂WO₄ for Organic Degradation in Aqueous Suspensions. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 319 (1), 319–323. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.115>.
- (13) Da Silva, L. F.; Catto, A. C.; Avansi Jr, W.; Cavalcante, L. S.; Mastelaro, V. R.; Andres, J.; Aguir, K.; Longo, E. Acetone Gas Sensor Based on α -Ag₂WO₄ Nanorods Obtained via a Microwave-Assisted Hydrothermal Route. *J. Alloys Compd.* **2016**, 683, 186–190.
- (14) De Santana, Y. V.; Gomes, J. E. C.; Matos, L.; Cruvinel, G. H.; Perrin, A.; Perrin, C.; Andrès, J.; Varela, J. A.; Longo, E. Silver Molybdate and Silver Tungstate Nanocomposites with Enhanced Photoluminescence. *Nanomater. Nanotechnol.* **2014**, 4, 22.

- (15) Longo, E.; Volanti, D. P.; Longo, V. M.; Gracia, L.; Nogueira, I. C.; Almeida, M. A.; Pinheiro, A. N.; Ferrer, M. M.; Cavalcante, L. S.; Andrés, J. Toward an Understanding of the Growth of Ag Filaments on α -Ag₂WO₄ and Their Photoluminescent Properties: A Combined Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (2), 1229–1239.
- (16) Pinatti, I. M.; Nogueira, I. C.; Pereira, W. S.; Pereira, P. F.; Gonçalves, R. F.; Varela, J. A.; Longo, E.; Rosa, I. L. Structural and Photoluminescence Properties of Eu 3+ Doped α -Ag₂WO₄ Synthesized by the Green Coprecipitation Methodology. *Dalton Trans.* **2015**, 44 (40), 17673–17685.
- (17) Alvarez-Roca, R.; Gouveia, A. F.; de Foggi, C. C.; Lemos, P. S.; Gracia, L.; da Silva, L. F.; Vergani, C. E.; San-Miguel, M.; Longo, E.; Andrés, J. Selective Synthesis of α -, β -, and γ -Ag₂WO₄ Polymorphs: Promising Platforms for Photocatalytic and Antibacterial Materials. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (2), 1062–1079. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03186>.
- (18) Roca, R. A.; Gouveia, A. F.; Lemos, P. S.; Gracia, L.; Andrés, J.; Longo, E. Formation of Ag Nanoparticles on β -Ag₂WO₄ through Electron Beam Irradiation: A Synergetic Computational and Experimental Study. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (17), 8661–8671. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01215>.
- (19) Macedo, N. G.; Machado, T. R.; Roca, R. A.; Assis, M.; Foggi, C. C.; Puerto-Belda, V.; Mínguez-Vega, G.; Rodrigues, A.; San-Miguel, M. A.; Cordoncillo, E.; Beltrán-Mir, H.; Andrés, J.; Longo, E. Tailoring the Bactericidal Activity of Ag Nanoparticles/ α -Ag₂WO₄ Composite Induced by Electron Beam and Femtosecond Laser Irradiation: Integration of Experiment and Computational Modeling. *ACS Appl. Bio Mater.* **2019**, *2* (2), 824–837. <https://doi.org/10.1021/acsabm.8b00673>.
- (20) Pereira, P. F. S.; de Paula e Silva, A. C. A.; da Silva Pimentel, B. N. A.; Pinatti, I. M.; Simões, A. Z.; Vergani, C. E.; Barreto-Vieira, D. F.; da Silva, M. A. N.; Miranda, M. D.; Monteiro, M. E. S.; Tucci, A.; Doñate-Buendía, C.; Mínguez-Vega, G.; Andrés, J.; Longo, E. Inactivation of SARS-CoV-2 by a Chitosan/ α -Ag₂WO₄ Composite Generated by Femtosecond Laser Irradiation. *Sci. Rep.* **2022**, *12* (1), 8118. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-11902-5>.
- (21) Pereira, W. da S.; Andrés, J.; Gracia, L.; San-Miguel, M. A.; da Silva, E. Z.; Longo, E.; Longo, V. M. Elucidating the Real-Time Ag Nanoparticle Growth on α -Ag₂WO₄ during Electron Beam Irradiation: Experimental Evidence and Theoretical Insights. *Phys Chem Chem Phys* **2015**, *17* (7), 5352–5359. <https://doi.org/10.1039/C4CP05849F>.
- (22) Andrés, J.; Gouveia, A. F.; Gracia, L.; Longo, E.; Manzeppi Faccin, G.; da Silva, E. Z.; Pereira, D. H.; San-Miguel, M. A. Formation of Ag Nanoparticles under Electron Beam Irradiation: Atomistic Origins from First-Principles Calculations. *Int. J. Quantum Chem.* **2018**, *118* (9), e25551. <https://doi.org/10.1002/qua.25551>.
- (23) Andrés, J.; Gracia, L.; Gonzalez-Navarrete, P.; Longo, V. M.; Avansi, W.; Volanti, D. P.; Ferrer, M. M.; Lemos, P. S.; La Porta, F. A.; Hernandez, A. C.; Longo, E. Structural and Electronic Analysis of the Atomic Scale Nucleation of Ag on α -Ag₂WO₄ Induced by Electron Irradiation. *Sci. Rep.* **2014**, *4* (1), 5391. <https://doi.org/10.1038/srep05391>.
- (24) San-Miguel, M. A.; Silva, E. Z. D.; Zanetti, S. M.; Cilense, M.; Fabbro, M. T.; Gracia, L.; Andrés, J.; Longo, E. In Situ Growth of Ag Nanoparticles on α -Ag₂WO₄ under Electron Irradiation: Probing the Physical Principles. *Nanotechnology* **2016**, *27* (22), 1–9. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/22/225703>.

- (25) Chang, X.; Wang, S.; Qi, Q.; Gondal, M. A.; Rashid, S. G.; Gao, S.; Yang, D.; Shen, K.; Xu, Q.; Wang, P. Insights into the Growth of Bismuth Nanoparticles on 2D Structured BiOCl Photocatalysts: An in Situ TEM Investigation. *Dalton Trans* **2015**, 44 (36), 15888–15896. <https://doi.org/10.1039/C5DT02217G>.
- (26) Egerton, R. F. Control of Radiation Damage in the TEM. *Ultramicroscopy* **2013**, 127, 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicroscopy.2012.07.006>.
- (27) Egerton, R. F.; Li, P.; Malac, M. Radiation Damage in the TEM and SEM. *Micron* **2004**, 35 (6), 399–409. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2004.02.003>.
- (28) Roca, R. A.; Lemos, P. S.; Andrés, J.; Longo, E. Formation of Ag Nanoparticles on Metastable β -Ag₂WO₄ Microcrystals Induced by Electron Irradiation. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 644, 68–72. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.11.048>.
- (29) Teodoro, V.; Gouveia, A. F.; Machado, T. R.; Trench, A. B.; Jacomaci, N.; Assis, M.; Marques, G. E.; Teodoro, M. D.; San-Miguel, M. A.; Andrés, J.; Bettini, J.; Longo, E. Connecting Morphology and Photoluminescence Emissions in β -Ag₂MoO₄ Microcrystals. *Ceram. Int.* **2022**, 48 (3), 3740–3750. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.156>.
- (30) Almeida, P. B.; Pinatti, I. M.; de Oliveira, R. C.; Teixeira, M. M.; Santos, C. C.; Machado, T. R.; Longo, E.; Rosa, I. L. V. Structural, Morphological and Photoluminescence Properties of β -Ag₂MoO₄ Doped with Eu³⁺. *Chem. Pap.* **2021**, 75 (5), 1869–1882. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01489-4>.
- (31) Zareie-Darmian, A.; Farsi, H.; Farrokhi, A.; Sarhaddi, R.; Li, Z. Elucidating the Electronic Structures of β -Ag₂MoO₄ and Ag₂O Nanocrystals via Theoretical and Experimental Approaches towards Electrochemical Water Splitting and CO₂ Reduction. *Phys Chem Chem Phys* **2021**, 23 (15), 9539–9552. <https://doi.org/10.1039/D0CP05673A>.
- (32) Rahmani, A.; Farsi, H. Nanostructured Copper Molybdates as Promising Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting and CO₂ Reduction. *RSC Adv* **2020**, 10 (64), 39037–39048. <https://doi.org/10.1039/D0RA07783F>.
- (33) Minakshi, M.; Mitchell, D. R. G.; Baur, C.; Chable, J.; Barlow, A. J.; Fichtner, M.; Banerjee, A.; Chakraborty, S.; Ahuja, R. Phase Evolution in Calcium Molybdate Nanoparticles as a Function of Synthesis Temperature and Its Electrochemical Effect on Energy Storage. *Nanoscale Adv.* **2019**, 1 (2), 565–580. <https://doi.org/10.1039/c8na00156a>.
- (34) Zhang, Y.; Zhang, Z.; Zhou, T.; Lu, P.; Gao, Y.; Yu, F.; Umar, A.; Wang, Q. Synthesis and Characterization of Alkali Metal Molybdates with High Catalytic Activity for Dye Degradation. *RSC Adv* **2016**, 6 (59), 54553–54563. <https://doi.org/10.1039/C6RA12437B>.
- (35) Oliveira, C. A.; Volanti, D. P.; Nogueira, A. E.; Zamperini, C. A.; Vergani, C. E.; Longo, E. Well-Designed β -Ag₂MoO₄ Crystals with Photocatalytic and Antibacterial Activity. *Mater. Des.* **2017**, 115, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.032>.
- (36) Sousa, G. S.; Nobre, F. X.; Júnior, E. A.; Bezerra, R. D.; de Sá, M. L.; de Matos, J. M.; Santos, M. R. Photocatalytic Performance of β -Ag₂MoO₄ Microcrystals at Different Experimental Conditions. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2020**, 14, 100379.
- (37) De Foggi, C. C.; De Oliveira, R. C.; Assis, M.; Fabbro, M. T.; Mastelaro, V. R.; Vergani, C. E.; Gracia, L.; Andrés, J.; Longo, E.; Machado, A. L. Unveiling the Role of β -Ag₂MoO₄ Microcrystals to the Improvement of Antibacterial Activity. *Mater. Sci. Eng. C* **2020**, 111 (1), 110765. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110765>.
- (38) Fabbro, M. T.; Saliby, C.; Rios, L. R.; Porta, F. A. L.; Gracia, L.; Li, M. S.; Andrés, J.; Santos, L. P. S.; Longo, E. Identifying and Rationalizing the Morphological, Structural, and

- Optical Properties of β -Ag₂MoO₄ Microcrystals, and the Formation Process of Ag Nanoparticles on Their Surfaces: Combining Experimental Data and First-Principles Calculations. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16* (6), 065002. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/6/065002>.
- (39) Botelho, G.; Szczancoski, J. C.; Andres, J.; Gracia, L.; Longo, E. Experimental and Theoretical Study on the Structure, Optical Properties, and Growth of Metallic Silver Nanostructures in Ag₃PO₄. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 6293–6306. <https://doi.org/10.1021/jp512111v>.
- (40) Fabbro, M. T.; Gracia, L.; Silva, G. S.; Santos, L. P. S.; Andrés, J.; Cordoncillo, E.; Longo, E. Understanding the Formation and Growth of Ag Nanoparticles on Silver Chromate Induced by Electron Irradiation in Electron Microscope: A Combined Experimental and Theoretical Study. *J. Solid State Chem.* **2016**, *239* (1), 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.03.050>.
- (41) de Oliveira, R. C.; Assis, M.; Teixeira, M. M.; da Silva, M. D. P.; Li, M. S.; Andres, J.; Gracia, L.; Longo, E. An Experimental and Computational Study of β -AgVO₃: Optical Properties and Formation of Ag Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (22), 12254–12264. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02840>.
- (42) Lemos, P.; Silva, G.; Roca, R.; Assis, M. de; Torres-Mendieta, R.; Beltrán-Mir, H.; Mínguez-Vega, G.; Cordoncillo, E.; Andres, J.; Longo, E. Laser and Electron Beam-Induced Formation of Ag/Cr Structures on Ag₂CrO₄. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (11), 6101–6111.
- (43) dos Santos, C. C.; de Assis, M.; Machado, T. R.; dos Santos Pereira, P. F.; Minguez-Vega, G.; Cordoncillo, E.; Beltran-Mir, H.; Doñate-Buendía, C.; Andres, J.; Longo, E. Proof-of-Concept Studies Directed toward the Formation of Metallic Ag Nanostructures from Ag₃PO₄ Induced by Electron Beam and Femtosecond Laser. *Part. Part. Syst. Charact.* **2019**, *36* (6), 1800533.
- (44) Paulo de Campos da Costa, J.; Assis, M.; Teodoro, V.; Rodrigues, A.; Cristina de Foggi, C.; San-Miguel, M. A.; Pereira do Carmo, J. P.; Andrés, J.; Longo, E. Electron Beam Irradiation for the Formation of Thick Ag Film on Ag₃PO₄. *RSC Adv* **2020**, *10* (37), 21745–21753. <https://doi.org/10.1039/D0RA03179H>.
- (45) Duarte, H. A.; Rocha, W. R. Teoria Do Funcional de Densidade. In *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Morgon, N. H., Coutinho, K., Eds.; Livraria da Física: São Paulo, 2007; pp 73–110.
- (46) Zhang, R.; Zhao, C.; Huo, Y.; Han, Y.; Hong, J.; Liu, Y.; Zhang, A.; Guo, R.; Ai, Y. Chapter 7 - Theoretical Calculation of Toxic/Radioactive Metal Ion Capture by Novel Nanomaterials. In *Emerging Nanomaterials for Recovery of Toxic and Radioactive Metal Ions from Environmental Media*; Wang, X., Ed.; Elsevier, 2022; pp 313–379. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85484-9.00004-2>.
- (47) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864.
- (48) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- (49) Rahmatpour, E.; Esmaeili, A. Introducing a New Correlation Functional in Density Functional Theory. *Sci. Rep.* **2024**, *14* (1), 17715. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-68655-6>.
- (50) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Books on Chemistry; Dover Publications, 1996.

- (51) Colletti, L.; Malet, F.; Pi, M.; Pederiva, F. Quantum Monte Carlo Study of Few-Electron Concentric Double Quantum Rings. *Phys Rev B* **2009**, *79* (12), 125315. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.125315>.
- (52) Williamson, A. J.; Grossman, J. C.; Hood, R. Q.; Puzder, A.; Galli, G. Quantum Monte Carlo Calculations of Nanostructure Optical Gaps: Application to Silicon Quantum Dots. *Phys Rev Lett* **2002**, *89* (19), 196803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.196803>.
- (53) El-Azhary, A. A.; Suter, H. U. Comparison between Optimized Geometries and Vibrational Frequencies Calculated by the DFT Methods. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (37), 15056–15063. <https://doi.org/10.1021/jp960618o>.
- (54) Palomino-Rojas, L. A.; López-Fuentes, M.; Coccoletzi, G. H.; Murrieta, G.; Coss, R. de; Takeuchi, N. Density Functional Study of the Structural Properties of Silver Halides: LDA vs GGA Calculations. *Solid State Sci.* **2008**, *10* (9), 1228–1235. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.022>.
- (55) Perdew, J. P. Density Functional Theory and the Band Gap Problem. *Int. J. Quantum Chem.* **1985**, *28* (S19), 497–523. <https://doi.org/10.1002/qua.560280846>.
- (56) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865.
- (57) Pedroza, A. C. Teoria Do Funcional Da Densidade Uma Possível Solução Para o Problema de Muitos Elétrons Da Mecânica Quântica. *Phys. Organum* **2016**, *2* (1), 1–14.
- (58) Rezende, A. F. de; Oliveira, M. C. de; Ribeiro, R. A. P.; Mesquita, W. D.; Marques, J. de J.; Magalhães, N. F. dos S.; Lemes, J. H. V.; Longo, E.; Gurgel, M. F. do C. DFT Calculations for Structural, Electronic, and Magnetic Properties of ZnFe₂O₄ Spinel Oxide: The Role of Exchange-Correlation Functional. *Mater. Res.* **2022**, *25*, e20220219.
- (59) Henderson, T. M.; Paier, J.; Scuseria, G. E. Accurate Treatment of Solids with the HSE Screened Hybrid. *Phys. Status Solidi B* **2011**, *248* (4), 767–774. <https://doi.org/10.1002/pssb.201046303>.
- (60) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (2), 1372–1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>.
- (61) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (18), 8207–8215. <https://doi.org/10.1063/1.1564060>.
- (62) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2005.
- (63) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys Rev B* **1976**, *13* (12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- (64) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys Rev B* **1994**, *50* (24), 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- (65) Vanderbilt, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Phys. Rev. B* **1990**, *41* (11), 7892.
- (66) Andersen, O. K. Linear Methods in Band Theory. *Phys. Rev. B* **1975**, *12* (8), 3060.
- (67) Rostgaard, C. The Projector Augmented-Wave Method. *ArXiv Mater. Sci.* **2009**, 1–25.
- (68) Kiejna, A.; Kresse, G.; Rogal, J.; De Sarkar, A.; Reuter, K.; Scheffler, M. Comparison of the Full-Potential and Frozen-Core Approximation Approaches to Density-Functional Calculations of Surfaces. *Phys Rev B* **2006**, *73* (3), 035404.
- (69) Pauling, L. The Nature of the Chemical Bond. *Philos. Sci.* **1941**, *8* (1), 133–133.
- (70) Bondi, A. Van Der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (3), 441–451. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>.

- (71) Rowland, R. S.; Taylor, R. Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van Der Waals Radii. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (18), 7384–7391. <https://doi.org/10.1021/jp953141+>.
- (72) Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N. A Topologia Molecular QTAIM e a Descrição Mecânico-Quântica de Ligações de Hidrogênio e Ligações de Di-Hidrogênio. *Quím. Nova* **2010**, 33.
- (73) Grabowski, S. J.; Sokalski, W. A.; Leszczynski, J. Nature of X–H+ δ ... δ H–Y Dihydrogen Bonds and X–H... σ Interactions. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (27), 5823–5830. <https://doi.org/10.1021/jp049874o>.
- (74) KUMAR, P. S. V.; RAGHAVENDRA, V.; SUBRAMANIAN, V. Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and Its Applications to Chemical Bonding. *J. Chem. Sci.* **2016**, *128* (10), 1527–1536. <https://doi.org/10.1007/s12039-016-1172-3>.
- (75) Terrabuio, L. A.; Teodoro, T. Q.; Matta, C. F.; Haiduke, R. L. A. Nonnuclear Attractors in Heteronuclear Diatomic Systems. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (8), 1168–1174. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b10888>.
- (76) Gervasio, G.; Bianchi, R.; Marabello, D. About the Topological Classification of the Metal–Metal Bond. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387* (4), 481–484. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.02.043>.
- (77) Pilmé, J.; Renault, E.; Bassal, F.; Amaouch, M.; Montavon, G.; Galland, N. QTAIM Analysis in the Context of Quasirelativistic Quantum Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10* (11), 4830–4841. <https://doi.org/10.1021/ct500762n>.
- (78) Hutter, J. Car–Parrinello Molecular Dynamics. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (4), 604–612. <https://doi.org/10.1002/wcms.90>.
- (79) Kühne, T. D.; Krack, M.; Mohamed, F. R.; Parrinello, M. Efficient and Accurate Car–Parrinello-like Approach to Born–Oppenheimer Molecular Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (6), 066401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.066401>.
- (80) Tse, J. S. AB INITIO MOLECULAR DYNAMICS WITH DENSITY FUNCTIONAL THEORY. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2002, *53*, 249–290. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.53.090401.105737>.
- (81) Martinez, L.; Borin, I. A.; Skaf, M. S. Fundamentos de Simulação Por Dinâmica Molecular. In *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Morgon, N. H., Coutinho, K., Eds.; Editora Livraria da Física: São Paulo, 2007; pp 413–420.
- (82) Chen, W.-H.; Wu, C.-H.; Cheng, H.-C. Modified Nosé–Hoover Thermostat for Solid State for Constant Temperature Molecular Dynamics Simulation. *J. Comput. Phys.* **2011**, *230* (16), 6354–6366. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2011.04.030>.
- (83) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys Rev B* **1993**, *47* (1), 558–561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- (84) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys Rev B* **1996**, *54* (16), 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- (85) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- (86) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (7), 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.

- (87) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys Rev B* **1999**, *59* (3), 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- (88) Blöchl, P. E.; Jepsen, O.; Andersen, O. K. Improved Tetrahedron Method for Brillouin-Zone Integrations. *Phys Rev B* **1994**, *49* (23), 16223–16233. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16223>.
- (89) Lemos, P. S.; Altomare, A.; Gouveia, A. F.; Nogueira, I. C.; Gracia, L.; Llusar, R.; Andrés, J.; Longo, E.; Cavalcante, L. S. Synthesis and Characterization of Metastable β -Ag₂WO₄: An Experimental and Theoretical Approach. *Dalton Trans* **2016**, *45* (3), 1185–1191. <https://doi.org/10.1039/C5DT03754A>.
- (90) Ong, S. P.; Richards, W. D.; Jain, A.; Hautier, G.; Kocher, M.; Cholia, S.; Gunter, D.; Chevrier, V. L.; Persson, K. A.; Ceder, G. Python Materials Genomics (Pymatgen): A Robust, Open-Source Python Library for Materials Analysis. *Comput. Mater. Sci.* **2013**, *68* (1), 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.10.028>.
- (91) Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. Avogadro: An Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform. *J. Cheminformatics* **2012**, *4* (1), 17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>.
- (92) Eglitis, R. I.; Rohlfing, M. First-Principles Calculations of the Atomic and Electronic Structure of SrZrO₃ and PbZrO₃ (001) and (011) Surfaces. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22* (41), 415901. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/41/415901>.
- (93) Eglitis, R. I.; Vanderbilt, D. Ab Initio Calculations of BaTiO₃ and PbTiO₃ (001) and (011) Surface Structures. *Phys Rev B* **2007**, *76* (15), 155439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.155439>.
- (94) Henkelman, G.; Jónsson, H. Improved Tangent Estimate in the Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (22), 9978–9985. <https://doi.org/10.1063/1.1323224>.
- (95) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (22), 9901–9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.
- (96) Pulay, P. Convergence Acceleration of Iterative Sequences. the Case of Scf Iteration. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *73* (2), 393–398. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80396-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80396-4).
- (97) Wang, V.; Xu, N.; Liu, J.-C.; Tang, G.; Geng, W.-T. VASPKIT: A User-Friendly Interface Facilitating High-Throughput Computing and Analysis Using VASP Code. *Comput. Phys. Commun.* **2021**, *267*, 108033. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033>.
- (98) Bader, R. F. W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (5), 893–928. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>.
- (99) Bader, R. F. W. The Mechanics Of An Atom In A Molecule. In *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press, 1990. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198551683.003.0006>.
- (100) Bader, R. F. W. Bond Paths Are Not Chemical Bonds. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (38), 10391–10396. <https://doi.org/10.1021/jp906341r>.
- (101) Vega, D.; Almeida, D. AIM-UC: An Application for QTAIM Analysis. *J. Comput. Methods Sci. Eng.* **2014**, *14* (1–3), 131–136. <https://doi.org/10.3233/JCM-140491>.
- (102) Nelson, R.; Ertural, C.; George, J.; Deringer, V. L.; Hautier, G.; Dronskowski, R. LOBSTER: Local Orbital Projections, Atomic Charges, and Chemical-Bonding Analysis from Projector-Augmented-Wave-Based Density-Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2020**, *41* (21), 1931–1940. <https://doi.org/10.1002/jcc.26353>.

- (103) Cococcioni, M.; de Gironcoli, S. Linear Response Approach to the Calculation of the Effective Interaction Parameters in the $\text{LDA}+\text{U}$ Method. *Phys Rev B* **2005**, *71* (3), 035105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035105>.
- (104) Laier, L. O.; Assis, M.; Foggi, C. C.; Gouveia, A. F.; Vergani, C. E.; Santana, L. C. L.; Cavalcante, L. S.; Andrés, J.; Longo, E. Surface-Dependent Properties of $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$: A Joint Experimental and Theoretical Investigation. *Theor. Chem. Acc.* **2020**, *139* (7), 108. <https://doi.org/10.1007/s00214-020-02613-z>.
- (105) Dyck, O.; Kim, S.; Jimenez-Izal, E.; Alexandrova, A. N.; Kalinin, S. V.; Jesse, S. Building Structures Atom by Atom via Electron Beam Manipulation. *Small* **2018**, *14* (38), 1801771. <https://doi.org/10.1002/sml.201801771>.
- (106) Ross, F. M.; Minor, A. M. In Situ Transmission Electron Microscopy. In *Springer Handbook of Microscopy*; Hawkes, P. W., Spence, J. C. H., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2019; pp 101–187. https://doi.org/10.1007/978-3-030-00069-1_3.
- (107) Spurgeon, S. R.; Ophus, C.; Jones, L.; Petford-Long, A.; Kalinin, S. V.; Olszta, M. J.; Dunin-Borkowski, R. E.; Salmon, N.; Hattar, K.; Yang, W.-C. D.; Sharma, R.; Du, Y.; Chiaramonti, A.; Zheng, H.; Buck, E. C.; Kovarik, L.; Penn, R. L.; Li, D.; Zhang, X.; Murayama, M.; Taheri, M. L. Towards Data-Driven next-Generation Transmission Electron Microscopy. *Nat. Mater.* **2021**, *20* (3), 274–279. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00833-z>.
- (108) Yang, R.; Mei, L.; Fan, Y.; Zhang, Q.; Liao, H.-G.; Yang, J.; Li, J.; Zeng, Z. Fabrication of Liquid Cell for in Situ Transmission Electron Microscopy of Electrochemical Processes. *Nat. Protoc.* **2023**, *18* (2), 555–578. <https://doi.org/10.1038/s41596-022-00762-y>.
- (109) Jiang, N. Electron Irradiation Effects in Transmission Electron Microscopy: Random Displacements and Collective Migrations. *Micron* **2023**, *171*, 103482. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2023.103482>.
- (110) Dyck, O.; Lupini, A. R.; Jesse, S. Atom-by-Atom Direct Writing. *Nano Lett.* **2023**, *23* (6), 2339–2346. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c00114>.
- (111) H. Hafeez; W. Xie; X. Luo. Atomic and Close-to-Atomic Scale Manufacturing: Status and Challenges. In *2023 28th International Conference on Automation and Computing (ICAC)*; 2023; pp 1–6. <https://doi.org/10.1109/ICAC57885.2023.10275165>.
- (112) Dhahri, S.; Shall, H.; Thabet Mliki, N. Towards Sustainable Nanomaterials: Exploring Green Synthesis Methods and Their Impact on Electrical Properties. *Inorg. Chem. Commun.* **2024**, *168*, 112872. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112872>.
- (113) Tanaka, S.-I. Control and Modification of Nanostructured Materials by Electron Beam Irradiation. *Quantum Beam Sci.* **2021**, *5* (3). <https://doi.org/10.3390/qubs5030023>.
- (114) Krasheninnikov, A. V.; Nordlund, K. Ion and Electron Irradiation-Induced Effects in Nanostructured Materials. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107* (7), 071301. <https://doi.org/10.1063/1.3318261>.
- (115) Childres, I.; Jauregui, L. A.; Foxe, M.; Tian, J.; Jalilian, R.; Jovanovic, I.; Chen, Y. P. Effect of Electron-Beam Irradiation on Graphene Field Effect Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (17), 173109. <https://doi.org/10.1063/1.3502610>.
- (116) Shi, G.; Bao, S.; Lai, W.; Rao, Z.; Zhang, X.; Wang, Z. Electron Beam Induced Growth of Silver Nanoparticles. *Scanning* **2013**, *35* (2), 69–74. <https://doi.org/10.1002/sca.21035>.

- (117) Lai, W. S.; Barashev, A. V.; Bacon, D. J. Multiscale Modeling of Surface Sputtering in a Scanning Transmission Electron Microscope. *Phys. Rev. B* **2004**, *70* (19), 195429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.195429>.
- (118) Egerton, R. F. Beam-Induced Motion of Adatoms in the Transmission Electron Microscope. *Microsc. Microanal.* **2013**, *19* (2), 479–486. <https://doi.org/10.1017/S1431927612014274>.
- (119) Egerton, R. F.; Wang, F.; Crozier, P. A. Beam-Induced Damage to Thin Specimens in an Intense Electron Probe. *Microsc. Microanal.* **2006**, *12* (1), 65–71. <https://doi.org/10.1017/S1431927606060065>.
- (120) Reimer, L.; Kohl, H. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, 5th ed.; Springer series in optical sciences; v. 36; Springer: New York, NY, 2008.
- (121) Jiang, N. Electron Beam Damage in Oxides: A Review. *Rep. Prog. Phys.* **2015**, *79* (1), 016501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/1/016501>.
- (122) Longo, E.; Avansi, W.; Bettini, J.; Andrés, J.; Gracia, L. In Situ Transmission Electron Microscopy Observation of Ag Nanocrystal Evolution by Surfactant Free Electron-Driven Synthesis. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 21498. <https://doi.org/10.1038/srep21498>.
- (123) Assis, M.; Robeldo, T.; Foggi, C. C.; Kubo, A. M.; Mínguez-Vega, G.; Condoncillo, E.; Beltran-Mir, H.; Torres-Mendieta, R.; Andrés, J.; Oliva, M.; Vergani, C. E.; Barbugli, P. A.; Camargo, E. R.; Borra, R. C.; Longo, E. Ag Nanoparticles/ α -Ag₂WO₄ Composite Formed by Electron Beam and Femtosecond Irradiation as Potent Antifungal and Antitumor Agents. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 9927. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46159-y>.
- (124) Assis, M.; Pontes Ribeiro, R. A.; Carvalho, M. H.; Teixeira, M. M.; Gobato, Y. G.; Prando, G. A.; Mendonça, C. R.; de Boni, L.; Aparecido de Oliveira, A. J.; Bettini, J.; Andrés, J.; Longo, E. Unconventional Magnetization Generated from Electron Beam and Femtosecond Irradiation on α -Ag₂WO₄: A Quantum Chemical Investigation. *ACS Omega* **2020**, *5* (17), 10052–10067. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00542>.
- (125) Zhang, J.; Ma, Z. Novel β -Ag₂MoO₄/g-C₃N₄ Heterojunction Catalysts with Highly Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity. *RSC Adv* **2017**, *7* (4), 2163–2171. <https://doi.org/10.1039/C6RA26352F>.
- (126) Kokulnathan, T.; Chen, T.-W.; Chen, S.-M.; Kumar, J. V.; Sakthinathan, S.; Nagarajan, E. R. Hydrothermal Synthesis of Silver Molybdate/Reduced Graphene Oxide Hybrid Composite: An Efficient Electrode Material for the Electrochemical Detection of Tryptophan in Food and Biological Samples. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *169*, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.034>.
- (127) Gouveia, A. F.; Sczancoski, J. C.; Ferrer, M. M.; Lima, A. S.; Santos, M. R. M. C.; Li, M. S.; Santos, R. S.; Longo, E.; Cavalcante, L. S. Experimental and Theoretical Investigations of Electronic Structure and Photoluminescence Properties of β -Ag₂MoO₄ Microcrystals. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (11), 5589–5599. <https://doi.org/10.1021/ic500335x>.
- (128) Fabbro, M. T.; Foggi, C. C.; Santos, L. P. S.; Gracia, L.; Perrin, A.; Perrin, C.; Vergani, C. E.; Machado, A. L.; Andrés, J.; Cordoncillo, E.; Longo, E. Synthesis, Antifungal Evaluation and Optical Properties of Silver Molybdate Microcrystals in Different Solvents: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Dalton Trans* **2016**, *45* (26), 10736–10743. <https://doi.org/10.1039/C6DT00343E>.
- (129) Gulbiński, W.; Suszko, T. Thin Films of MoO₃-Ag₂O Binary Oxides – the High Temperature Lubricants. *Wear* **2006**, *261* (7), 867–873. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.01.008>.

- (130) Sanson, A.; Rocca, F.; Armellini, C.; Ahmed, S.; Grisenti, R. Local Study on the MoO₄ Units in AgI-Doped Silver Molybdate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354* (2), 94–97. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.079>.
- (131) Li, J.; Liu, F.; Li, Y. Fabrication of an Ag/Ag₂MoO₄ Plasmonic Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Performance for the Degradation of Ciprofloxacin. *New J Chem* **2018**, *42* (14), 12054–12061. <https://doi.org/10.1039/C8NJ02327A>.
- (132) Yang, J.; Jia, J.; Li, X.; Lu, C.; Feng, X. Synergistic Lubrication of Ag and Ag₂MoO₄ Nanoparticles Anchored in Plasma-Sprayed YSZ Coatings: Remarkably-Durable Lubricating Performance at 800 °C. *Tribol. Int.* **2021**, *153*, 106670. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106670>.
- (133) Liu, E.; Wang, W.; Gao, Y.; Jia, J. Tribological Properties of Adaptive Ni-Based Composites with Addition of Lubricious Ag₂MoO₄ at Elevated Temperatures. *Tribol. Lett.* **2012**, *47* (1), 21–30. <https://doi.org/10.1007/s11249-012-9958-z>.
- (134) Misra, S.; Jayaraman, V.; Gnanasekaran, T. Trace Level Gas Sensing Characteristics of Nano-Crystalline Silver Decamolybdate. *Soft Nanosci. Lett.* **2013**, *3* (4), 39–42.
- (135) Wang, J.; Liu, H.; Xiong, H.; Chen, Y.; Xiao, J. Enhancing Ammonia Sensing Performance of Ag₂MoO₄-Based Mixed-Potential Sensor by Introducing Ionic and Electronic Conductance. *Sens. Actuators B Chem.* **2024**, *416*, 135997. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135997>.
- (136) Binish, B.; Lokesh, B.; Veer, Y.; Peters, S.; Abith, M.; Girisun, T. C. S.; Rahulan, K. M. Silver Molybdate: An Excellent Optical Limiting Material under Nanoregime for Photonic Device Application. *Sci. Rep.* **2024**, *14* (1), 5642. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-53690-0>.
- (137) Ferreira, A. N. C.; Ferreira, W. C.; Duarte, A. V.; Santos, C. C.; Freire, P. T. C.; Luz-Lima, C.; Moura, J. V. B. In Situ High-temperature Raman Scattering Study of Monoclinic Ag₂MoO₇ Microrods. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2023**, *295*, 122632. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122632>.
- (138) Kumar, J. V.; Karthik, R.; Chen, S.-M.; Muthuraj, V.; Karuppiyah, C. Fabrication of Potato-like Silver Molybdate Microstructures for Photocatalytic Degradation of Chronic Toxicity Ciprofloxacin and Highly Selective Electrochemical Detection of H₂O₂. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 34149. <https://doi.org/10.1038/srep34149>.
- (139) Syed, A.; Elgorban, A. M.; Bahkali, A. H. Improved Visible-Light Driven Photocatalysis of a Novel Heterostructure by the Decoration of CuS on Ag₂MoO₄ Nanorod: Synthesis, Characterization, Elucidation of Photocatalytic Mechanism and Anti-Microbial Application. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, *629*, 127371. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127371>.
- (140) Della Rocca, D. G.; Peralta, R. M.; Peralta, R. A.; Peralta Muniz Moreira, R. de F. Recent Development on Ag₂MoO₄-Based Advanced Oxidation Processes: A Review. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2021**, *132* (1), 1–35. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-01934-9>.
- (141) Della Rocca, D. G.; Fraga, F. C.; De Noni Júnior, A.; Peralta, R. A.; Moreira, R. F. P. M. Enhancing Ag₂MoO₄ Catalytic Activity: An Investigation on Synthesis, Characterization, and Application in Catalytic Ozonation Reactions. *J. Phys. Chem. Solids* **2024**, *185*, 111725. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111725>.
- (142) Warmuth, L.; Ritschel, C.; Feldmann, C. Facet-, Composition- and Wavelength-Dependent Photocatalysis of Ag₂MoO₄. *RSC Adv.* **2020**, *10* (31), 18377–18383. <https://doi.org/10.1039/D0RA02953J>.

- (143) Tang, H.; Lu, A.; Li, L.; Zhou, W.; Xie, Z.; Zhang, L. Highly Antibacterial Materials Constructed from Silver Molybdate Nanoparticles Immobilized in Chitin Matrix. *Chem. Eng. J.* **2013**, *234*, 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.096>.
- (144) Arora, A. K.; Nithya, R.; Misra, S.; Yagi, T. Behavior of Silver Molybdate at High-Pressure. *J. Solid State Chem.* **2012**, *196*, 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.07.003>.
- (145) Beltrán, A.; Gracia, L.; Longo, E.; Andrés, J. First-Principles Study of Pressure-Induced Phase Transitions and Electronic Properties of Ag_2MoO_4 . *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (7), 3724–3732. <https://doi.org/10.1021/jp4118024>.
- (146) Qu, J.; Wang, X.; Zhang, Y.; Yuan, G. Multifunctional Ag Nanoparticles in Heterostructured $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}/\text{AgBr}$ Cubes with Boosted Photocatalytic Performances. *Sol. Energy* **2018**, *170*, 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.05.054>.
- (147) Ye, W.; Jiang, Y.; Liu, Q.; Xu, D.; Zhang, E.; Cheng, X.; Wan, Z.; Liu, C. The Preparation of Visible Light-Driven $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}$ Nanocomposites with Effective Photocatalytic and Antibacterial Activity. *J. Alloys Compd.* **2022**, *891*, 161898. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161898>.
- (148) Jiao, Z.; Zhang, J.; Liu, Z.; Ma, Z. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ Composites for Visible-Light-Driven Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2019**, *371*, 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.11.003>.
- (149) Anjum Moinuddin, A.; Vijay Kotkondawar, A.; Hippargi, G.; Anshul, A.; Rayalu, S. Morphologically and Hierarchically Controlled $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ Microspheres for Photocatalytic Hydrogen Generation. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *597*, 153554. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153554>.
- (150) Song, Y.; Xie, W.; Yang, C.; Wei, D.; Su, X.; Li, L.; Wang, L.; Wang, J. Humic Acid-Assisted Synthesis of $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ and $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ and Their Highly Catalytic Reduction of Nitro- and Azo-Aromatics. *J. Mater. Res. Technol.* **2020**, *9* (3), 5774–5783. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.102>.
- (151) Moura, J. V. B.; Freitas, T. S.; Cruz, R. P.; Pereira, R. L. S.; Silva, A. R. P.; Santos, A. T. L.; da Silva, J. H.; Luz-Lima, C.; Freire, P. T. C.; Coutinho, H. D. M. $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ Microcrystals: Characterization, Antibacterial Properties and Modulation Analysis of Antibiotic Activity. *Biomed. Pharmacother.* **2017**, *86*, 242–247. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2016.12.016>.
- (152) Assis, M.; Castro, M. S.; Aldao, C. M.; Buono, C.; Ortega, P. P.; Teodoro, M. D.; Andrés, J.; Gouveia, A. F.; Simões, A. Z.; Longo, E.; Macchi, C. E.; Somoza, A.; Moura, F.; Ponce, M. A. Disclosing the Nature of Vacancy Defects in $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. *Mater. Res. Bull.* **2023**, *164*, 112252. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112252>.
- (153) Assis, M.; Ponce, M. A.; Gouveia, A. F.; Souza, D.; da Costa, J. P. de C.; Teodoro, V.; Gobato, Y. G.; Andrés, J.; Macchi, C.; Somoza, A.; Longo, E. Revealing the Nature of Defects in $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy: A Joint Experimental and Theoretical Study. *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21* (2), 1093–1102. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01417>.
- (154) Faccin, G. M.; San-Miguel, M. A.; Andres, J.; Longo, E.; da Silva, E. Z. Computational Modeling for the Ag Nanoparticle Coalescence Process: A Case of Surface Plasmon Resonance. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (12), 7030–7036. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00769>.
- (155) da Silva, E. Z.; Faccin, G. M.; Machado, T. R.; Macedo, N. G.; de Assis, M.; Maya-Johnson, S.; Sczancoski, J. C.; Andrés, J.; Longo, E.; San-Miguel, M. A. Connecting Theory with

- Experiment to Understand the Sintering Processes of Ag Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (17), 11310–11318. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02107>.
- (156) Teixeira, M. M.; Santos, L. C.; Tello, A. C. M.; Almeida, P. B.; Silva, J. S. da; Laier, L.; Gracia, L.; Teodoro, M. D.; Silva, L. F. da; Andrés, J.; Longo, E. α -Ag₂WO₄ under Microwave, Electron Beam and Femtosecond Laser Irradiations: Unveiling the Relationship between Morphology and Photoluminescence Emissions. *J. Alloys Compd.* **2022**, *903*, 163840. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163840>.
- (157) Ribeiro, L. K.; Gouveia, A. F.; Silva, F. das C. M.; Noleto, L. F. G.; Assis, M.; Batista, A. M.; Cavalcante, L. S.; Guillamón, E.; Rosa, I. L. V.; Longo, E.; Andrés, J.; Luz Júnior, G. E. Tug-of-War Driven by the Structure of Carboxylic Acids: Tuning the Size, Morphology, and Photocatalytic Activity of α -Ag₂WO₄. *Nanomaterials* **2022**, *12* (19). <https://doi.org/10.3390/nano12193316>.
- (158) Rodrigues-Pinheiro, A.; Gouveia, A. F.; Longo, E.; Andrés, J.; San-Miguel, M. A. Mechanistic Insights into Ag Nanoparticle Formation on β -Ag₂WO₄ Surfaces through Electron Beam Irradiation. *ACS Phys. Chem. Au* **2024**. <https://doi.org/10.1021/acspchemau.4c00062>.
- (159) Andrés, J.; Ferrer, M. M.; Gracia, L.; Beltran, A.; Longo, V. M.; Cruvinel, G. H.; Tranquilin, R. L.; Longo, E. A Combined Experimental and Theoretical Study on the Formation of Ag Filaments on β -Ag₂MoO₄ Induced by Electron Irradiation. *Part. Part. Syst. Charact.* **2015**, *32* (6), 646–651. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201400162>.
- (160) Moura, J. V. B.; da Silva Filho, J. G.; Freire, P. T. C.; Luz-Lima, C.; Pinheiro, G. S.; Viana, B. C.; Mendes Filho, J.; Souza-Filho, A. G.; Saraiva, G. D. Phonon Properties of β -Ag₂MoO₄: Raman Spectroscopy and Ab Initio Calculations. *Vib. Spectrosc.* **2016**, *86*, 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.06.009>.
- (161) Sousa, G. da S.; Nobre, F. X.; Araújo Júnior, E. A.; Sambrano, J. R.; Albuquerque, A. dos R.; Bindá, R. dos S.; Couceiro, P. R. da C.; Brito, W. R.; Cavalcante, L. S.; Santos, M. R. de M. C.; de Matos, J. M. E. Hydrothermal Synthesis, Structural Characterization and Photocatalytic Properties of β -Ag₂MoO₄ Microcrystals: Correlation between Experimental and Theoretical Data. *Arab. J. Chem.* **2020**, *13* (1), 2806–2825. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.07.011>.
- (162) Lipsky, F.; Lacerda, L. H. da S.; de Lazaro, S. R.; Longo, E.; Andrés, J.; San-Miguel, M. A. Unraveling the Relationship between Exposed Surfaces and the Photocatalytic Activity of Ag₃PO₄: An in-Depth Theoretical Investigation. *RSC Adv* **2020**, *10* (51), 30640–30649. <https://doi.org/10.1039/D0RA06045C>.
- (163) Wang, J.; Luo, H.; Chen, T.; Yuan, Z. A Facile Shape-Selective Growth of ZnO Nanotips and Graded Nanowires from Its Oriented Nanorods in a Saturated ZnS Solution. *Nanotechnology* **2010**, *21* (50), 505603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/50/505603>.
- (164) Jiang, X.; Liu, Y.; Gao, Y.; Zhang, X.; Shi, L. Preparation of One-Dimensional Nanostructured ZnO. *Particuology* **2010**, *8* (4), 383–385. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.05.005>.
- (165) Chen, H.; Shi, D.; Qi, J.; Jia, J.; Wang, B. The Stability and Electronic Properties of Wurtzite and Zinc-Blende ZnS Nanowires. *Phys. Lett. A* **2009**, *373* (3), 371–375. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2008.11.060>.
- (166) Uekawa, N.; Matsumoto, T.; Kojima, T.; Shiba, F.; Kakegawa, K. Synthesis of Stable Sol of ZnS Nanoparticles by Heating the Mixture of ZnS Precipitate and Ethylene Glycol. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *361* (1), 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.03.014>.

- (167) Kröger, F. A.; Vink, H. J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. In *Solid State Physics*; Seitz, F., Turnbull, D., Eds.; Academic Press, 1956; Vol. 3, pp 307–435. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6).
- (168) Lipsky, F.; Lacerda, L. H. da S.; Gracia, L.; Foschiani, B. G.; Assis, M.; Oliva, M.; Longo, E.; Andrés, J.; San-Miguel, M. A. A Tale of Reactive Oxygen Species on the Ag₃PO₄(110) Surface. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127* (48), 23235–23245. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c06321>.
- (169) Gouveia, A. F.; Lipsky, F.; San-Miguel, M. A.; Longo, E.; Andrés, J. What's behind Their Various Activities? Discerning the Importance of Surface Terminations in Ag₃PO₄ Semiconductor from DFT Calculations. *Comput. Mater. Today* **2024**, *1*, 100001. <https://doi.org/10.1016/j.commt.2024.100001>.
- (170) Cabral, L.; Leite, E. R.; Longo, E.; San-Miguel, M. A.; da Silva, E. Z.; Andrés, J. Disentangling the Effects of Laser and Electron Irradiation on AgX (X = Cl, Br, and I): Insights from Quantum Chemical Calculations. *Nano Lett.* **2024**, *24* (10), 3021–3027. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c04130>.
- (171) Billinge, S. J. L.; Kanatzidis, M. G. Beyond Crystallography: The Study of Disorder, Nanocrystallinity and Crystallographically Challenged Materials with Pair Distribution Functions. *Chem Commun* **2004**, *40* (7), 749–760. <https://doi.org/10.1039/B309577K>.
- (172) Junior, J. B. S.; Schleder, G. R.; Bettini, J.; Nogueira, I. C.; Fazzio, A.; Leite, E. R. Pair Distribution Function Obtained from Electron Diffraction: An Advanced Real-Space Structural Characterization Tool. *Matter* **2021**, *4* (2), 441–460. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.10.025>.
- (173) Yin, Y.-H.; Chen, J. The Structures and Properties of Mon (n = 2~15) Cluster. *Comput. Theor. Chem.* **2022**, *1212*, 113720. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113720>.
- (174) Chen, M.; Dyer, J. E.; Li, K.; Dixon, D. A. Prediction of Structures and Atomization Energies of Small Silver Clusters, (Ag)_n, n < 100. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (34), 8298–8313. <https://doi.org/10.1021/jp404493w>.
- (175) Gouveia, A. F.; Roca, R. A.; Macedo, N. G.; Cavalcante, L. S.; Longo, E.; San-Miguel, M. A.; Altomare, A.; Silva, G. S. da; Andrés, J. Ag₂WO₄ as a Multifunctional Material: Fundamentals and Progress of an Extraordinarily Versatile Semiconductor. *J. Mater. Res. Technol.* **2022**, *21*, 4023–4051. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.011>.
- (176) Sreedevi, A.; Priyanka, K. P.; Vattappalam, S. C.; Varghese, T. Silver Tungstate Nanoparticles for the Detection of Ethanol, Ammonia and Acetone Gases. *J. Electron. Mater.* **2018**, *47* (10), 6328–6333. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6551-8>.
- (177) Thangavel, S.; Thangavel, S.; Raghavan, N.; Alagu, R.; Venugopal, G. Efficient Visible-Light Photocatalytic and Enhanced Photocorrosion Inhibition of Ag₂WO₄ Decorated MoS₂ Nanosheets. *J. Phys. Chem. Solids* **2017**, *110*, 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.06.005>.
- (178) de Foggi, C. C.; de Oliveira, R. C.; Fabbro, M. T.; Vergani, C. E.; Andres, J.; Longo, E.; Machado, A. L. Tuning the Morphological, Optical, and Antimicrobial Properties of α-Ag₂WO₄ Microcrystals Using Different Solvents. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17* (12), 6239–6246. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00786>.
- (179) Assis, M.; Gouveia, A. F.; Ribeiro, L. K.; Ponce, M. A.; Churio, M. S.; Oliveira, O. N.; Mascaro, L. H.; Longo, E.; Llusar, R.; Guillamón, E.; Andrés, J. Towards an Efficient Selective Oxidation of Sulfides to Sulfones by NiWO₄ and α-Ag₂WO₄. *Appl. Catal. Gen.* **2023**, *652*, 119038. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119038>.
- (180) Patrocinio, K. L.; Santos, J. R.; Granone, L. I.; Ponce, M. A.; Churio, M. S.; Ribeiro, L. K.; Teodoro, M. D.; Llusar, R.; Andrés, J.; Longo, E.; Assis, M. Tuning the Morphology to

- Enhance the Catalytic Activity of α -Ag₂WO₄ through V-Doping. *Dalton Trans.* **2023**, 52 (41), 14982–14994. <https://doi.org/10.1039/D3DT02352D>.
- (181) Nobre, F. X.; Bastos, I. S.; dos Santos Fontenelle, R. O.; Júnior, E. A. A.; Takeno, M. L.; Manzato, L.; de Matos, J. M. E.; Orlandi, P. P.; de Fátima Souza Mendes, J.; Brito, W. R.; da Costa Couceiro, P. R. Antimicrobial Properties of α -Ag₂WO₄ Rod-like Microcrystals Synthesized by Sonochemistry and Sonochemistry Followed by Hydrothermal Conventional Method. *Ultrason. Sonochem.* **2019**, 58, 104620. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104620>.
- (182) Khairy, M.; Mohamed, M. M.; Khalifa, M. E.; Abdelrahman, E. A.; Sameeh, M. Surfactant-Assisted Synthesis of α - and β -Ag₂WO₄ Modified with Sulphur, Phosphorous, and Boron and Their Applications in Wastewater Elimination. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2024**, 450, 115458. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115458>.
- (183) Liu, D.; Huang, W.; Li, L.; Liu, L.; Sun, X.; Liu, B.; Yang, B.; Guo, C. Experimental and Theoretical Investigation on Photocatalytic Activities of 1D Ag/Ag₂WO₄ Nanostructures. *Nanotechnology* **2017**, 28 (38), 385702. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa7d96>.
- (184) Zhi-Qiao. HE, L.-Li. T., Zhi-Peng. ZHANG, Jian-Meng. CHEN, Shuang. SONG. Ag/Ag₂WO₄ Plasmonic Catalyst for Photocatalytic Reduction of CO₂ under Visible Light. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2015**, 31 (12), 2341–2348.
- (185) Mohamed, M. M.; Syam, S. M.; Khairy, M. Extremely Efficient Methanol Oxidation Reaction Performance: A Highly Active Catalyst Derived from Different Mn₂-xO_y Phases-Supported Ag@Ag₂WO₄. *Electrochimica Acta* **2023**, 437, 141528. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141528>.
- (186) Pirhashemi, M.; Habibi-Yangjeh, A. Ultrasonic-Assisted Preparation of Plasmonic ZnO/Ag/Ag₂WO₄ Nanocomposites with High Visible-Light Photocatalytic Performance for Degradation of Organic Pollutants. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 491, 216–229. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.044>.
- (187) Sun, L.; Xu, T.; Zhang, Z. In-Situ Transmission Electron Microscopy. *-Situ Transm. Electron Microsc.* **2023**, 1–15.
- (188) Lyu, Z.; Yao, L.; Chen, W.; Kalutnantirige, F. C.; Chen, Q. Electron Microscopy Studies of Soft Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2023**, 123 (7), 4051–4145. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00461>.
- (189) Gonzalez-Martinez, I. G.; Bachmatiuk, A.; Bezugly, V.; Kunstmann, J.; Gemming, T.; Liu, Z.; Cuniberti, G.; Rummeli, M. H. Electron-Beam Induced Synthesis of Nanostructures: A Review. *Nanoscale* **2016**, 8 (22), 11340–11362. <https://doi.org/10.1039/C6NR01941B>.
- (190) Ma, C.; Chen, X.; Tan, X.; Hu, P.; Li, Q.; Cao, Y.; Liang, X. In Situ Fabrication of Silver-Based Nanostructures Using Electron Beam. *CrystEngComm* **2018**, 20 (16), 2227–2232. <https://doi.org/10.1039/C7CE02244A>.
- (191) Assis, M.; Groppo Filho, F. C.; Pimentel, D. S.; Robeldo, T.; Gouveia, A. F.; Castro, T. F. D.; Fukushima, H. C. S.; de Foggi, C. C.; da Costa, J. P. C.; Borra, R. C.; Andrés, J.; Longo, E. Ag Nanoparticles/AgX (X=Cl, Br and I) Composites with Enhanced Photocatalytic Activity and Low Toxicological Effects. *ChemistrySelect* **2020**, 5 (15), 4655–4673. <https://doi.org/10.1002/slct.202000502>.
- (192) Singh, R. P.; Mourya, A. K.; Khagar, P. S.; Gaikwad, G. S.; Maldhure, A. V.; Wankhade, A. V. Zero-Valent Silver Decorated Ag₂MoO₄ Nanorods: An Excellent Visible Light Active Photocatalyst for Persulfate Ion Activation with Intrinsic Bactericidal

- Activity. *Inorg. Chem. Commun.* **2023**, *157*, 111375. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111375>.
- (193) Safartoobi, A.; Mazloom, J.; Ghodsi, F. E. Silver/Molybdenum Metal-Organic Framework Derived Ag₂MoO₄ Nanoparticles as Novel Electrode for High-Performance Supercapacitor. *J. Energy Storage* **2023**, *68*, 107818. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107818>.
- (194) Xia, W.; Ma, Z.; An, Q.; Chen, L.; Cai, R. Atomic Imaging Reveals In-Situ Growth Behavior of Bi Nanoparticles by High-Energy Electron Irradiation. *Mater. Lett.* **2024**, *355*, 135549. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135549>.
- (195) Assis, M.; Carvalho de Oliveira, M.; Machado, T. R.; Macedo, N. G.; Costa, J. P. C.; Gracia, L.; Andrés, J.; Longo, E. In Situ Growth of Bi Nanoparticles on NaBiO₃, δ -, and β -Bi₂O₃ Surfaces: Electron Irradiation and Theoretical Insights. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (8), 5023–5030. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11566>.
- (196) Yang, Z.; Walls, M.; Lisiecki, I.; Pileni, M.-P. Unusual Effect of an Electron Beam on the Formation of Core/Shell (Co/CoO) Nanoparticles Differing by Their Crystalline Structures. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (11), 2372–2377. <https://doi.org/10.1021/cm4012266>.
- (197) Kim, T. W.; Shin, J. W.; Lee, J. Y.; Jung, J. H.; Lee, J. W.; Choi, W. K.; Jin, S. Electron-Beam-Induced Formation of Zn Nanocrystal Islands in a SiO₂ Layer. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (5), 051915. <https://doi.org/10.1063/1.2450650>.
- (198) Humphrey, D. S.; Pang, C. L.; Chen, Q.; Thornton, G. Electron Induced Nanoscale Engineering of Rutile TiO₂ Surfaces. *Nanotechnology* **2018**, *30* (2), 025303. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aae95b>.
- (199) Sczancoski, J. C.; Maya-Johnson, S.; da Silva Pereira, W.; Longo, E.; Leite, E. R. Atomic Diffusion Induced by Electron-Beam Irradiation: An in Situ Study of Ag Structures Grown from α -Ag₂WO₄. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19* (1), 106–115. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01076>.
- (200) Sreedevi, A.; Priyanka, K. P.; Babitha, K. K.; Ganesh, S.; Varghese, T. Influence of Electron Beam Irradiation on Structural and Optical Properties of α -Ag₂WO₄ Nanoparticles. *Micron* **2016**, *88*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2016.05.003>.
- (201) Abdel Maksoud, M. I. A.; Fahim, R. A.; Kassem, S. M.; Gobara, M.; Awed, A. S. Revealing the Effects of Electron Beam Irradiation on the Structural, Optical, Thermal, and Dielectric Properties of PVC/Ag₂WO₄ Nanocomposite Films. *Opt. Quantum Electron.* **2024**, *56* (5), 710. <https://doi.org/10.1007/s11082-024-06472-x>.
- (202) Chen, Y.; Yin, K.; Xu, T.; Guo, H.; Sun, L. Characterization of Nanomaterials Using In Situ Liquid-Cell Transmission Electron Microscopy: A Review. *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6* (24), 22545–22567. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c03003>.
- (203) Thakur, G. S.; Dinnebier, R.; Hansen, T. C.; Assenmacher, W.; Felser, C.; Jansen, M. Idiosyncratic Ag₇Pt₂₀7: An Electron Imprecise yet Diamagnetic Small Band Gap Oxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (45), 19910–19913. <https://doi.org/10.1002/anie.202008874>.
- (204) Izquierdo-Ruiz, F.; Salvadó, M. A.; Lobato, A.; Recio, J. M. Where Are the Excess Electrons in Subvalent Compounds? The Case of Ag₇Pt₂₀7. *Inorg. Chem.* **2024**, *63* (13), 5897–5907. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04409>.

MATERIAL ANEXO

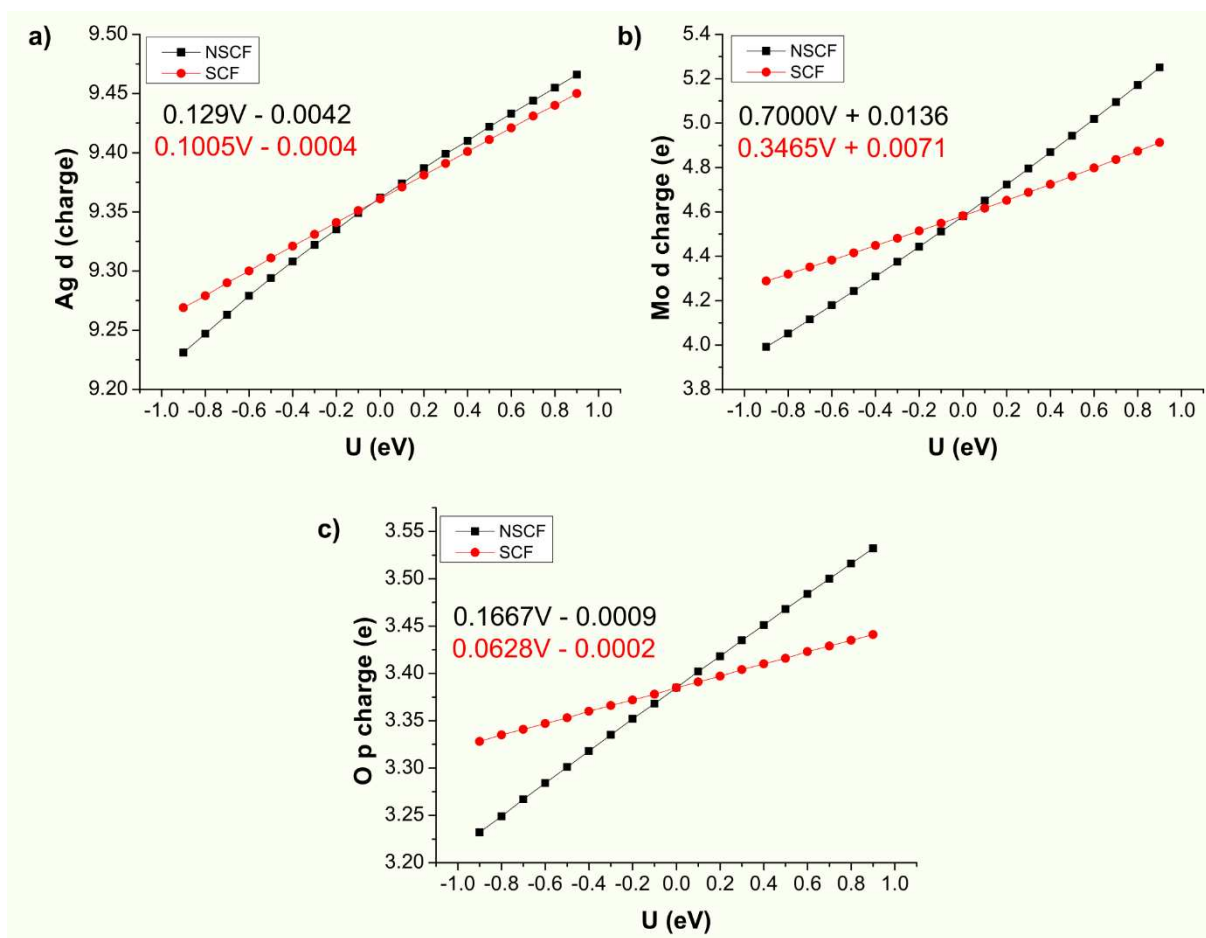


Figura S1: Ajuste linear da modificação da ocupação eletrônica em função de diferentes potenciais para os orbitais a) Ag 4d, b) Mo 4d e c) O 2p, em cálculos não autoconsistentes (NSCF) e autoconsistentes (SCF). O potencial foi aplicado a apenas um único átomo da rede. As equações referentes ao ajuste estão exibidas na figura.

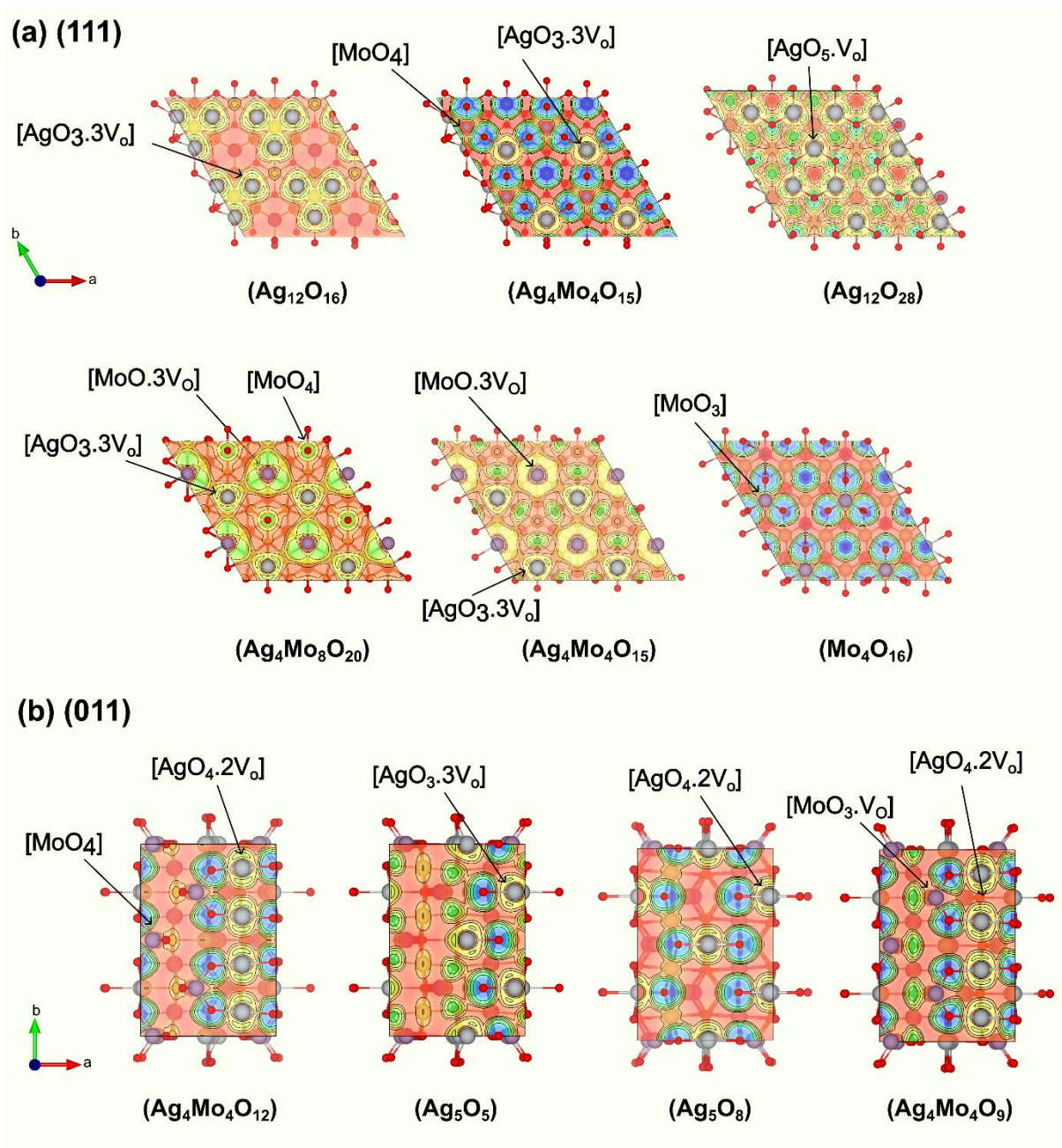


Figura S2: Função de localização de elétrons (ELF) para cada uma das possíveis terminações das superfícies (011) e (111) do β - Ag_2MoO_4 . A cor azul representa 0,8 do valor máximo, enquanto a cor vermelha corresponde a 0.

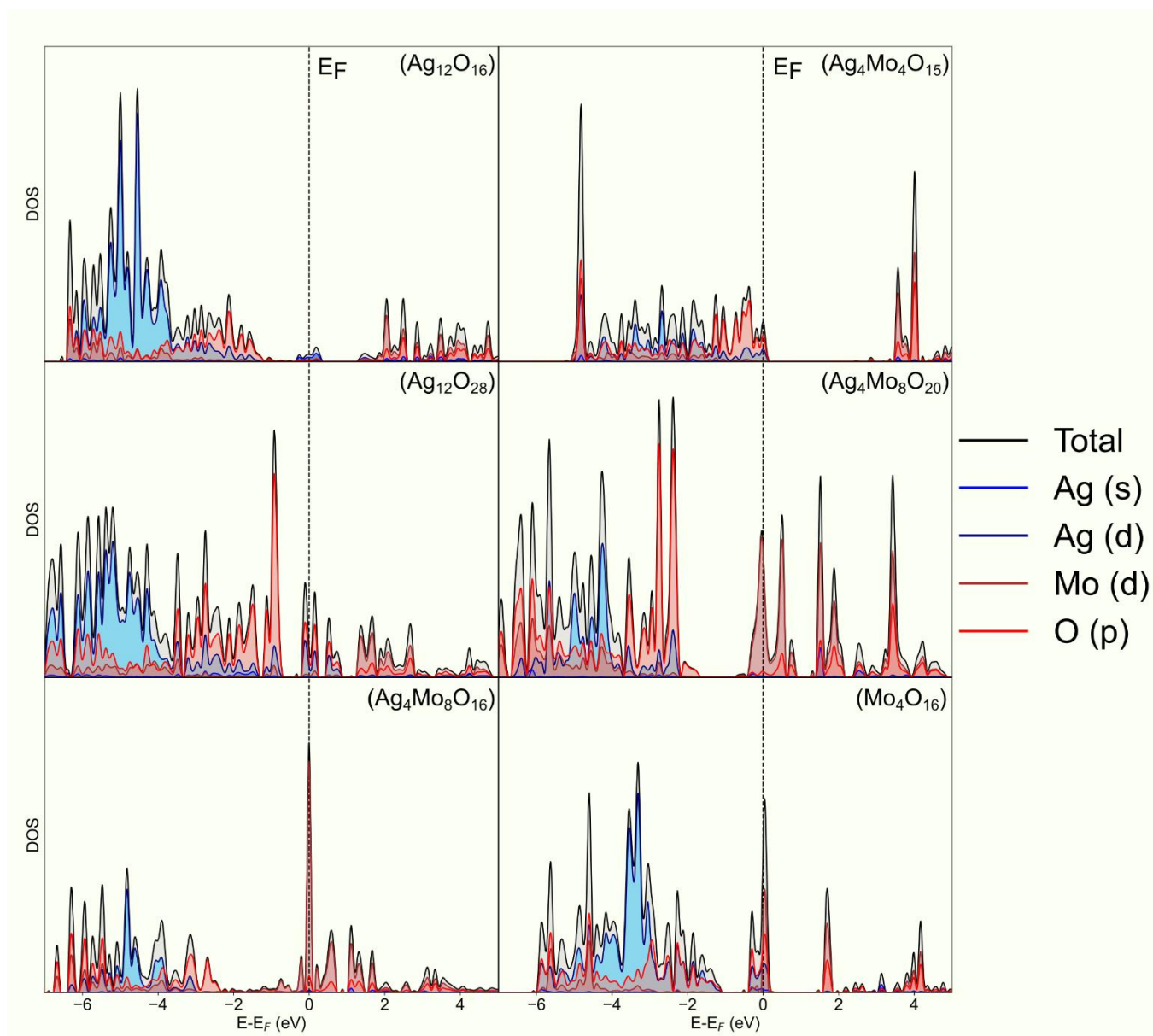


Figure S3: Densidade de estados calculados por meio do funcional de troca e correlação PBE-D3+U para todas as possíveis terminações do modelo de superfície (111) do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$.

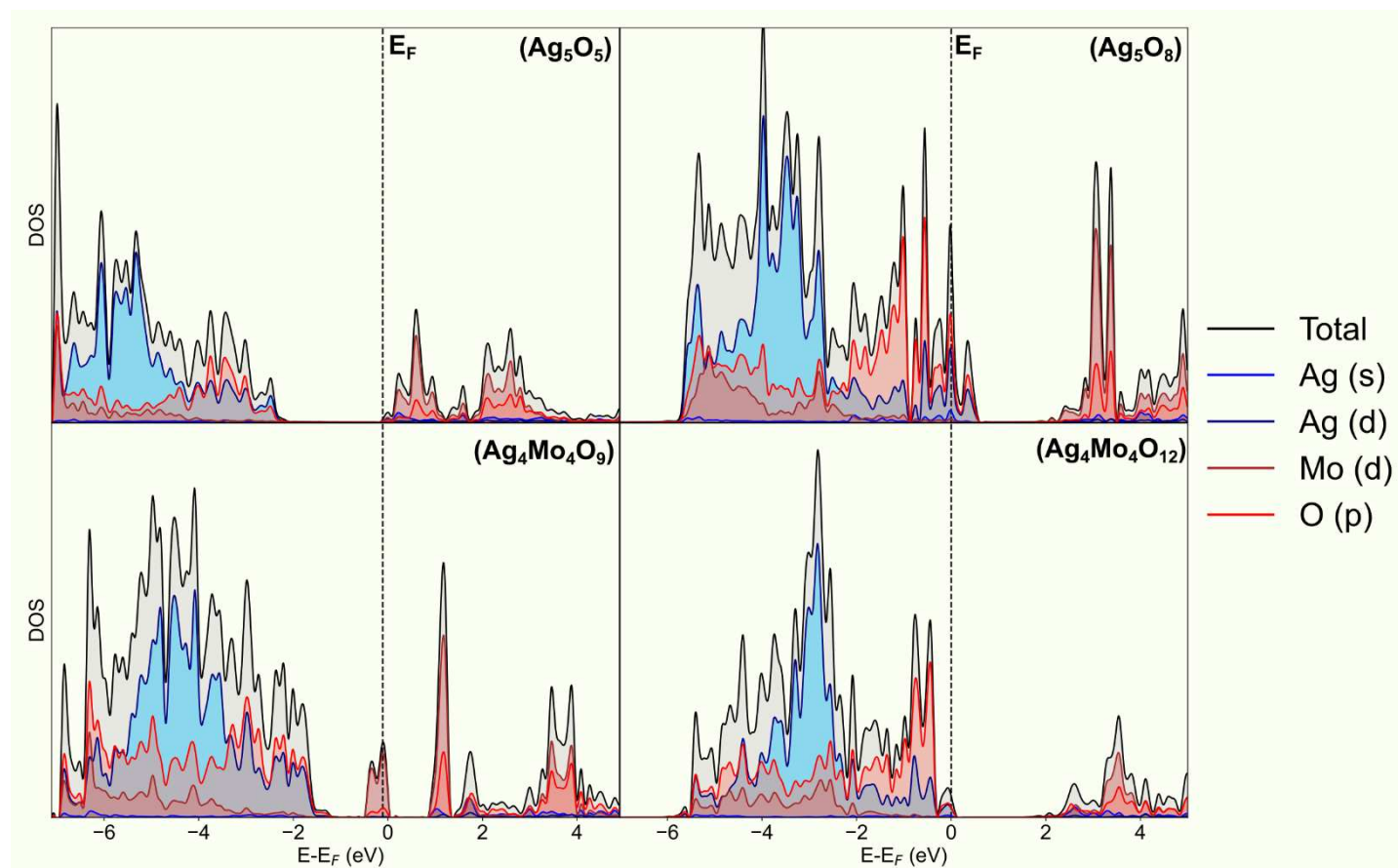


Figure S4: Densidade de estados calculados por meio do funcional de troca e correlação PBE-D3+U para todas as possíveis terminações do modelo de superfície (011) do β - Ag_2MoO_4 .

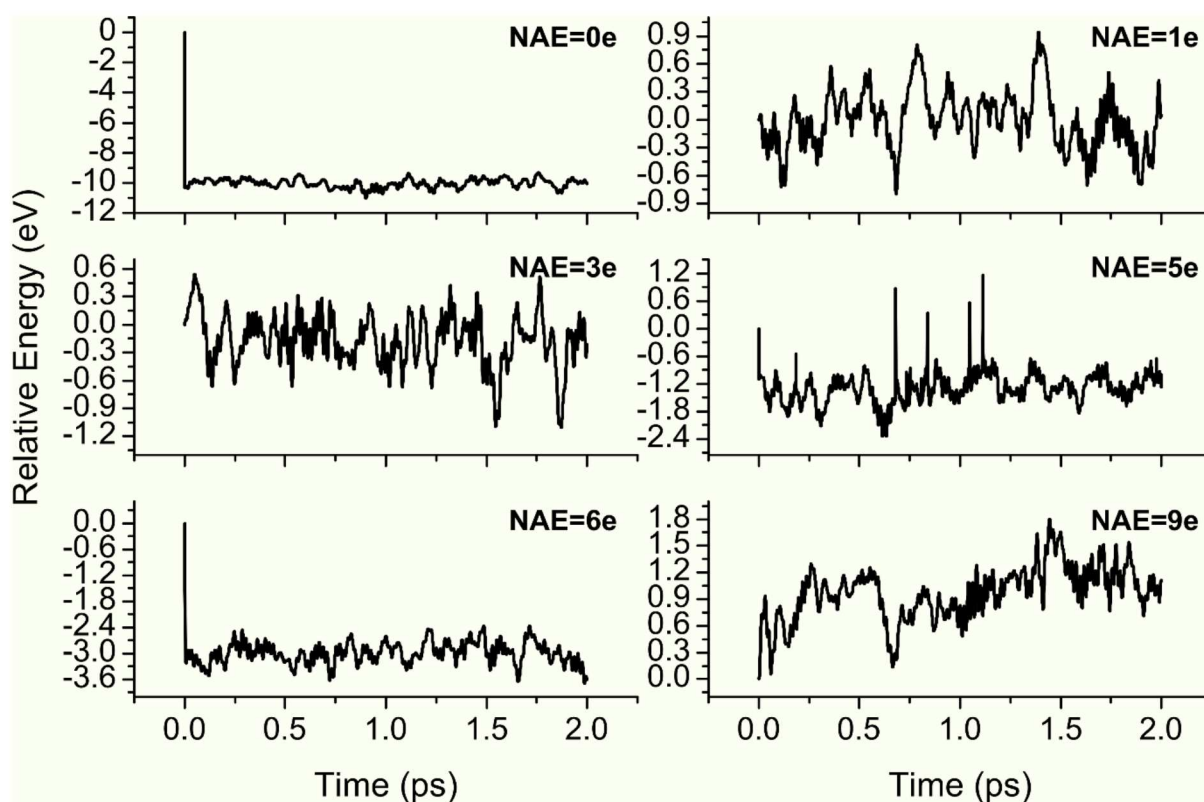


Figura S5: Perfil de energia da superfície (111) do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ em função do número de elétrons absorvidos.

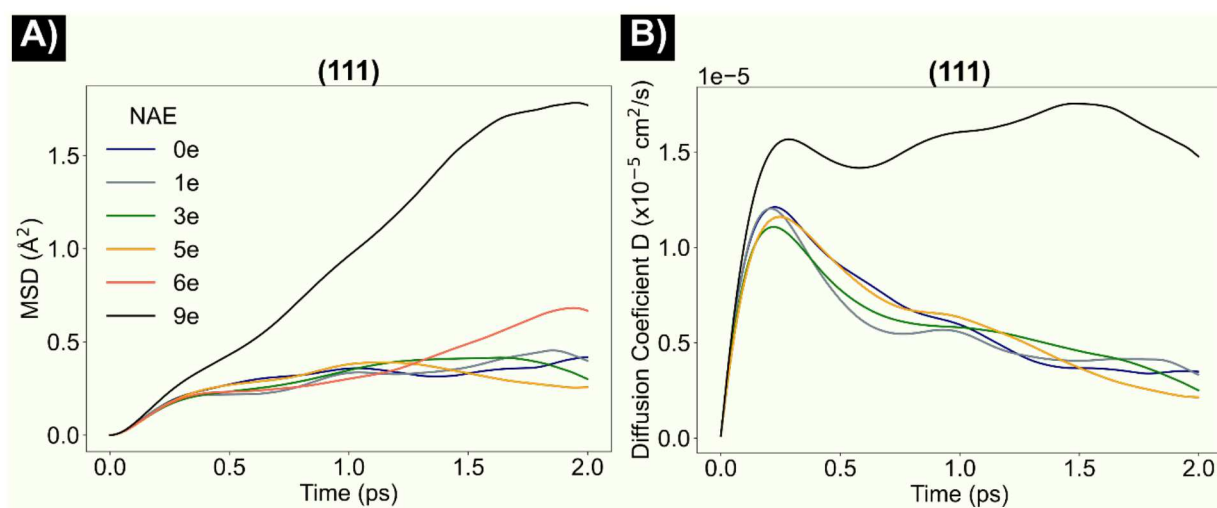


Figura S6: Em a) está exposto o desvio quadrático médio e em b) o coeficiente de difusão dos átomos de Ag mais expostos na superfície (111) do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$.

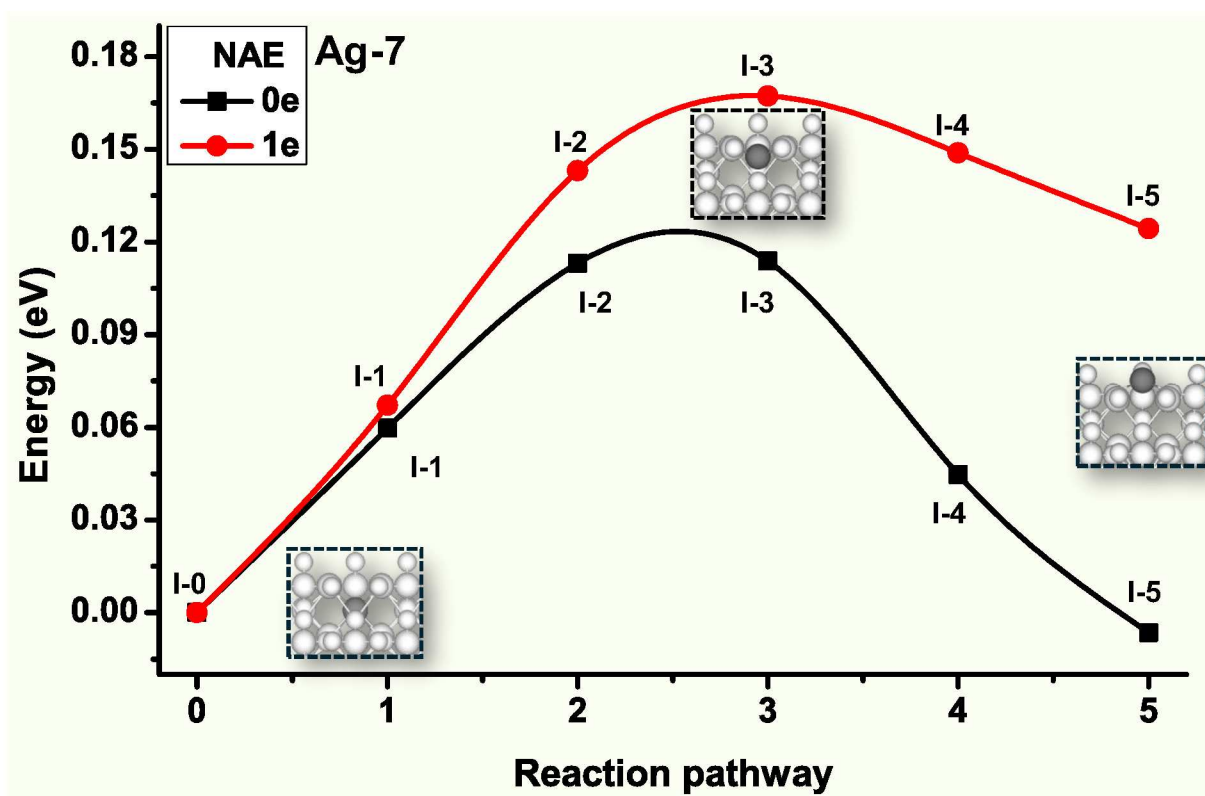


Figura S7: Perfil de energia e estruturas para o processo de difusão do Ag-7 na ausência de absorção de elétrons (linha preta) e com 1e absorvido (linha vermelha), obtidos por meio dos cálculos NEB. As imagens rotuladas como I-0, I-3 e I-5 correspondem, respectivamente, à estrutura inicial, ponto de sela e estrutura final ao longo da coordenada de reação.

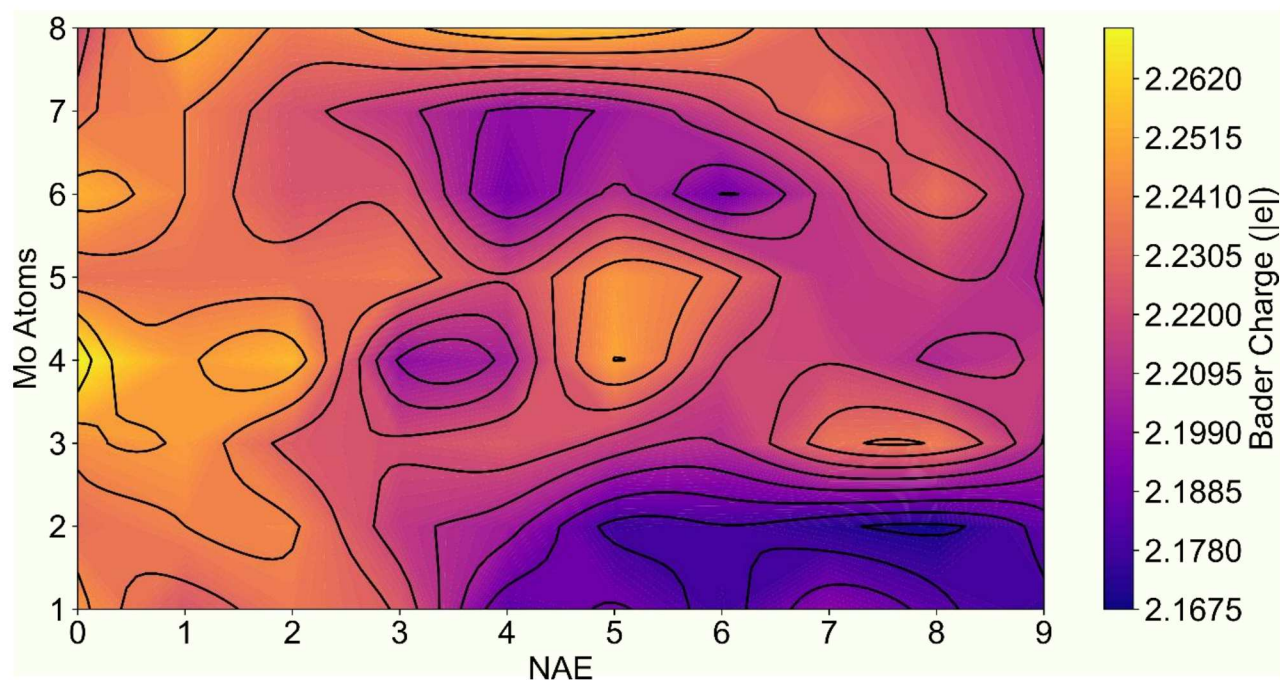


Figura S8: Cargas Bader dos átomos de Mo presente no clusters $[\text{MoO}_4]$ do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ em função do número de elétrons absorvidos.

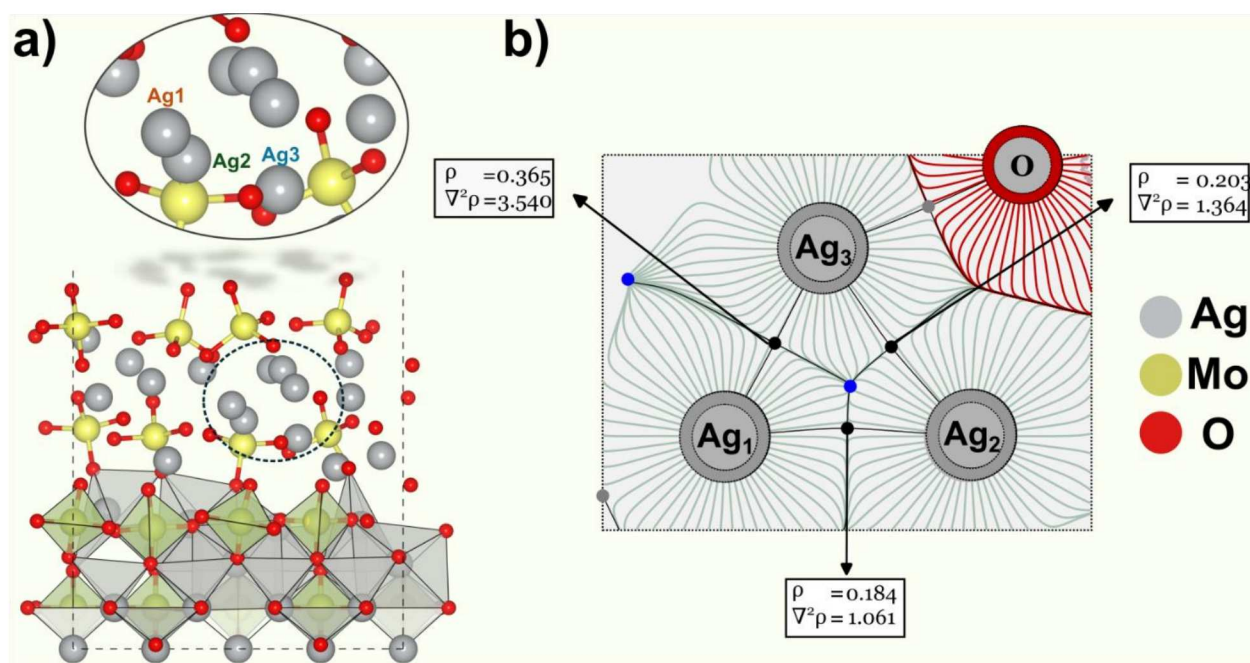


Figura S9: a) Trimero formado no interior da superfície (011) do $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$. Em b) mapa topológico juntamente com as linhas de contorno e parâmetros topológicos, laplaciano e densidade eletrônica do ponto crítico (3, -1) do trimero formado.

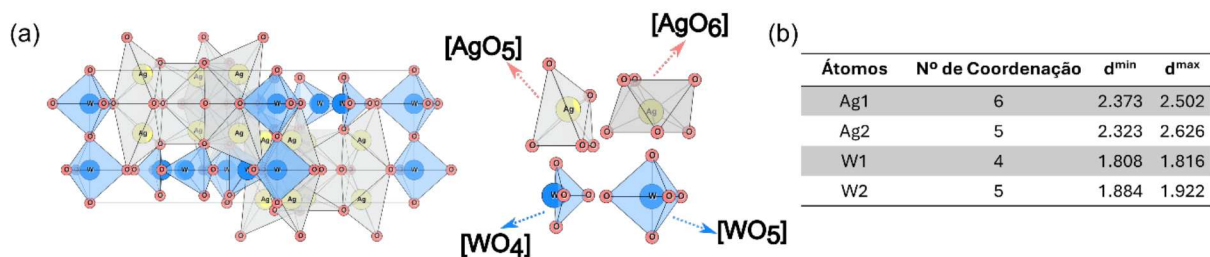


Figura S10: Representação do bulk do β - Ag_2WO_4 juntamente com os poliedros de coordenação que o compõem e as distâncias mínimas e máximas das ligações Ag-O e W-O dos poliedros de coordenação $[\text{AgO}_5]$, $[\text{AgO}_6]$, $[\text{WO}_4]$ e $[\text{WO}_5]$.

Tabela S1: Energia de clivagem de todas as terminações das superfícies (011), (001), (111) e (110) do β - Ag_2WO_4 .

Terminações	Superfícies			
	(011)	(001)	(111)	(110)
1	0,743	1,190	2,359	2,033
2	1,525	1,803	1,909	3,143
3	3,247	1,807	2,434	1,451
4	2,583	1,808	3,016	1,972
5	2,763	--	2,018	3,124
6	1,881	--	2,291	2,417

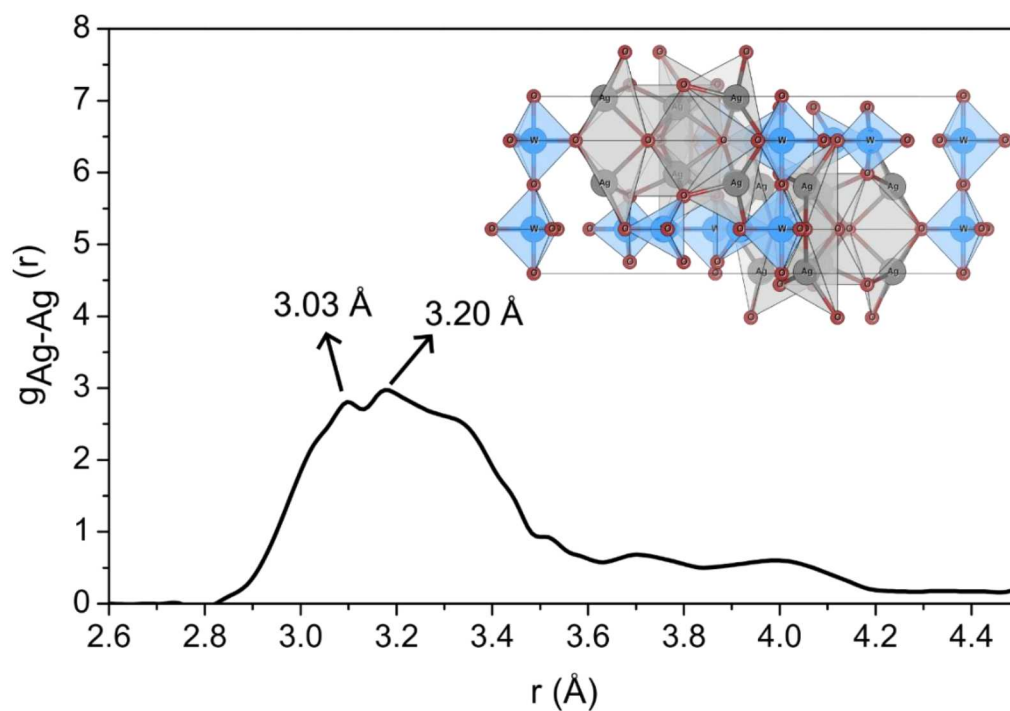


Figura S11: Função de correlação de pares das distâncias Ag-Ag do bulk do $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

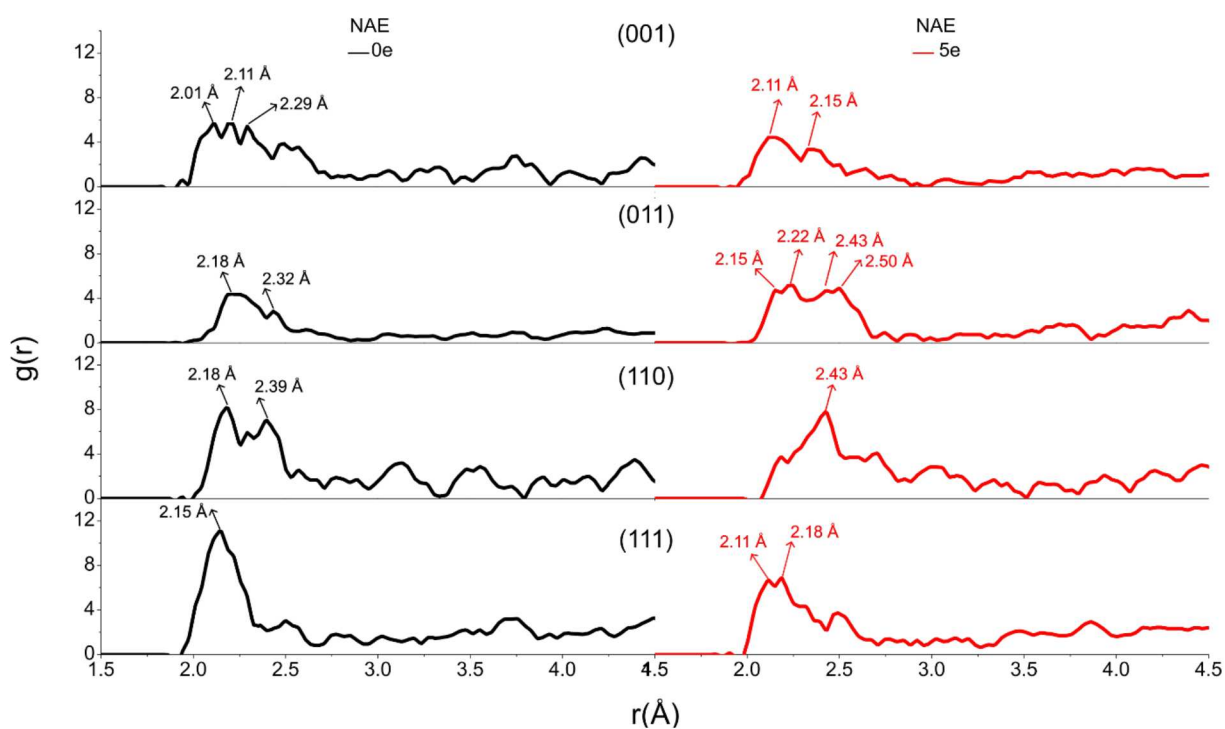


Figura S12: Função de correlação de pares das ligações Ag-O nas superfícies (001), (011), (110) e (111) quando 0 e 5e são absorvidos, respectivamente. As linhas preta e vermelha correspondem ao NAE de 0e e 5e.

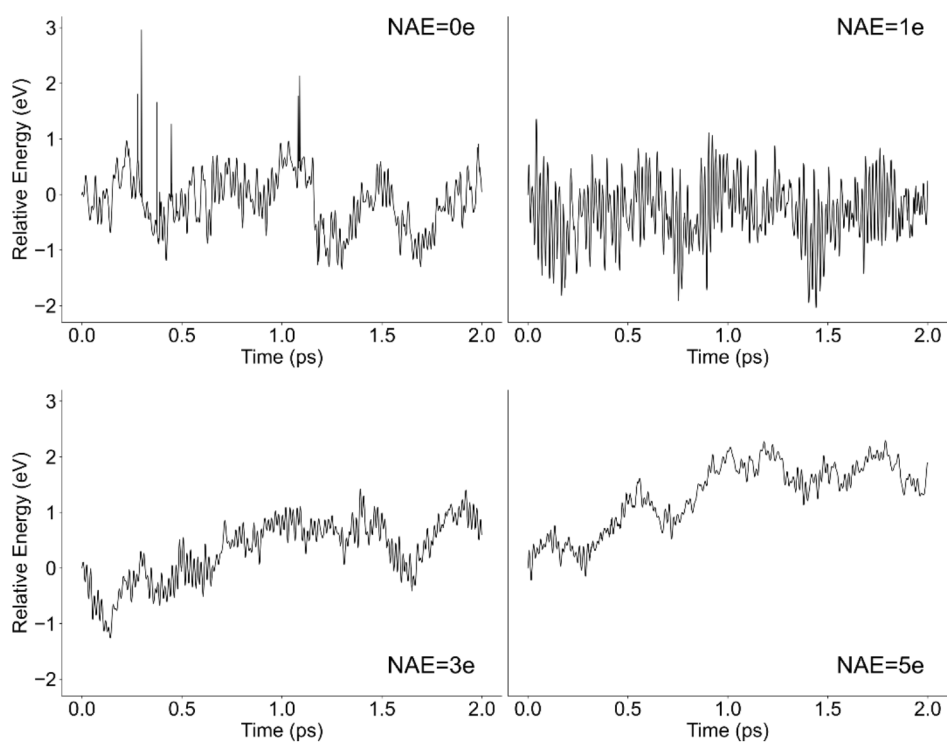


Figura S13: Perfil de energia potencial da superfície (001) do $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ em função do número de elétrons adicionados.

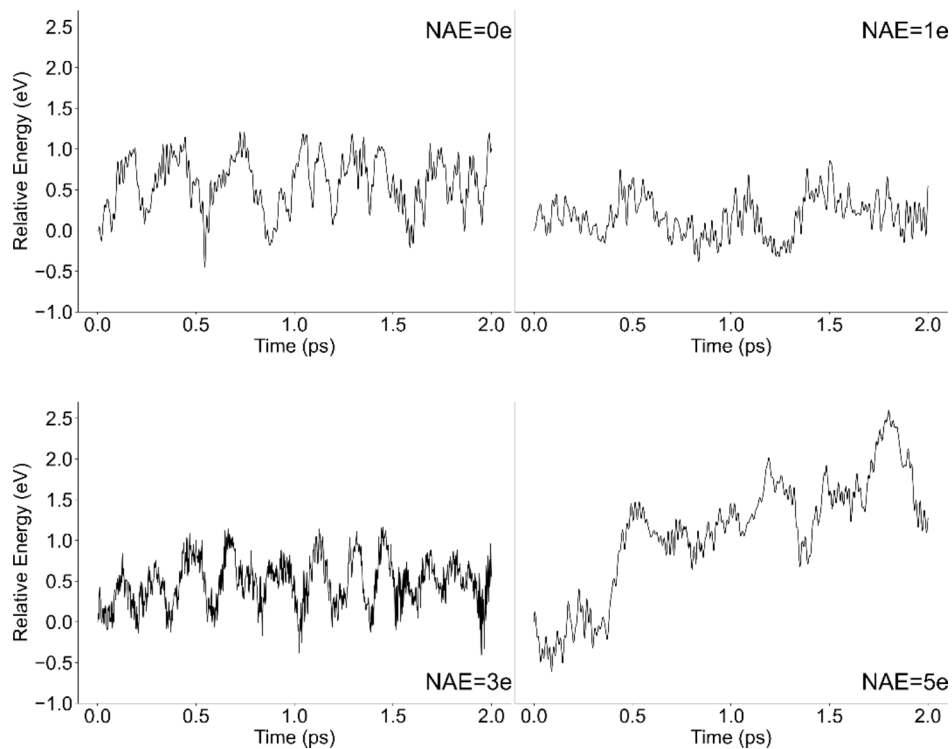


Figura S14: Perfil de energia potencial da superfície (011) do $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ em função do número de elétrons adicionados.

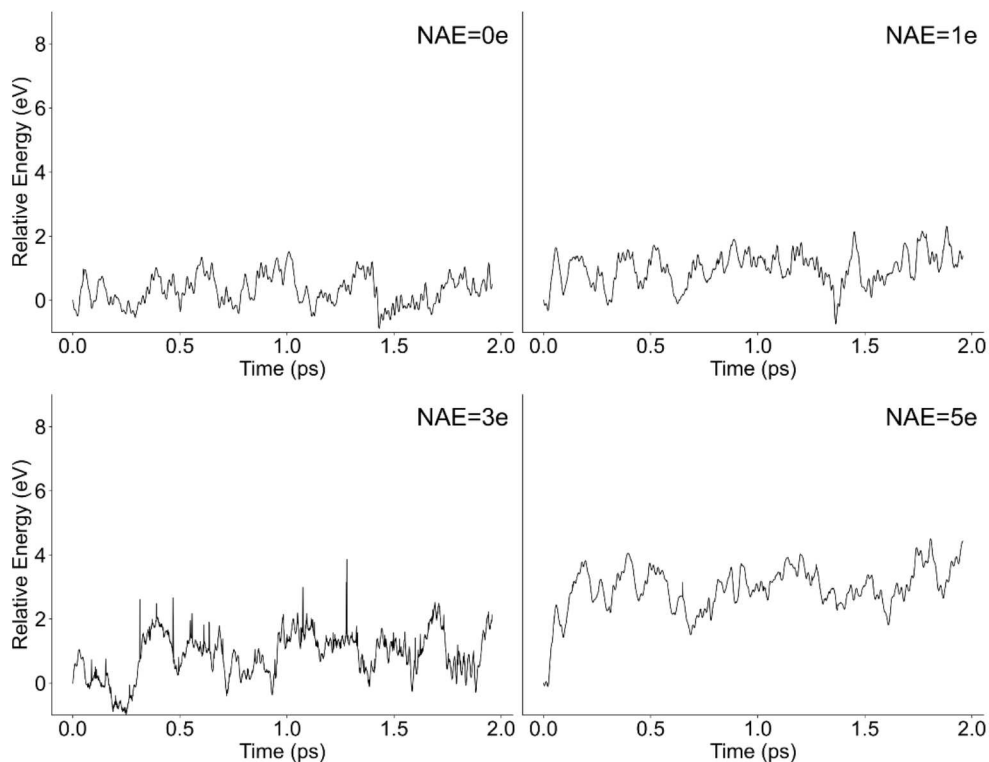


Figura S15: Perfil de energia potencial da superfície (110) do $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ em função do número de elétrons adicionados.

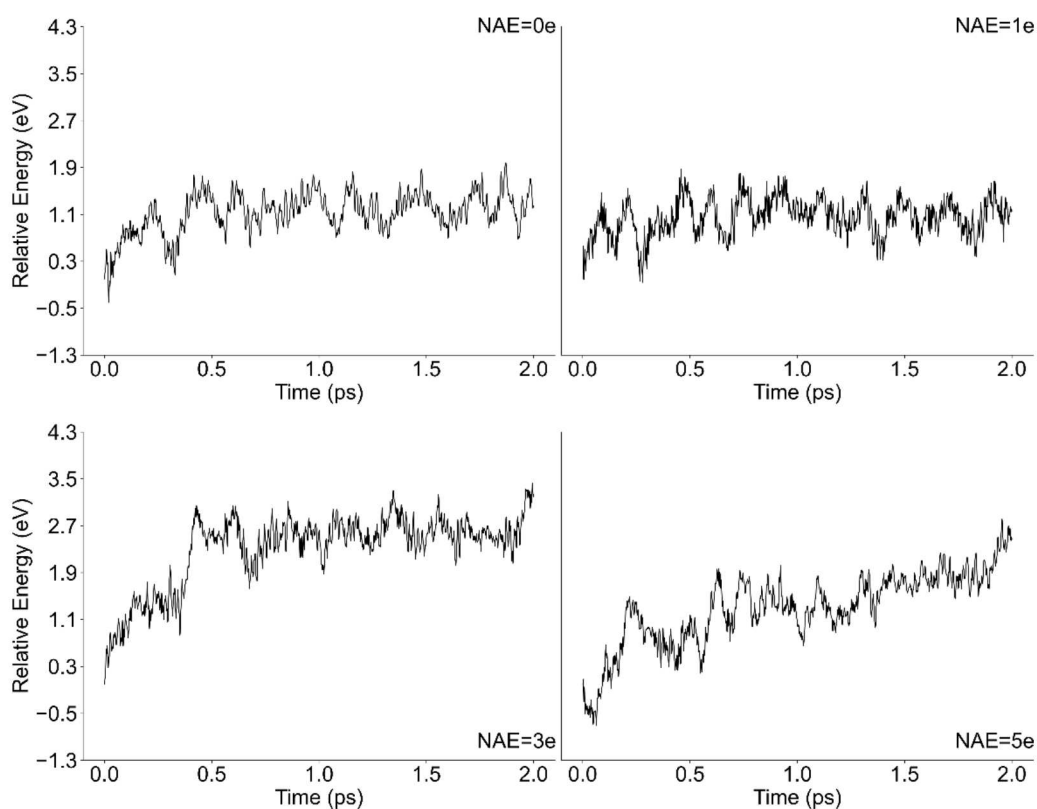


Figura S16: Perfil de energia potencial da superfície (111) do $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ em função do número de elétrons adicionados.

Tabela S2: Aglomerado de prata formado na superfície (011) com NAE de 5e. As distâncias Ag-Ag (em Å) e os parâmetros topológicos $\rho_{bcp}(r)$ e $\nabla^2\rho_{bcp}(r)$ do cluster gerado são comparados às propriedades equivalentes do bulk de prata metálica.

Sistema	$d_{\text{Ag-Ag}} (\text{\AA})$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
Cluster 1 – 5e	2.91	0.21	1.32
	2.87	0.22	1.54
	2.89	0.21	1.49
	2.70	0.31	2.48
	2.69	0.31	2.59
Bulk Ag FCC	2.66	0.32	2.79
	2.87	0.21	1.59

Tabela S3: Aglomerado de prata formado na superfície (111) com NAE de 5e. As distâncias Ag-Ag (em Å) e os parâmetros topológicos $\rho_{bcp}(r)$ e $\nabla^2\rho_{bcp}(r)$ do cluster gerado são comparados às propriedades equivalentes do bulk de prata metálica.

Sistema	$d_{\text{Ag-Ag}} (\text{\AA})$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
Cluster 1 – 5e	2.99	0.17	1.20
	2.97	0.16	1.22
	2.80	0.23	1.96
	2.96	0.18	1.28
Bulk Ag FCC	2.87	0.21	1.59

Declaração para tese em formato Alternativo

DECLARAÇÃO

As cópias dos documentos de minha autoria ou de minha coautoria, já publicados ou submetidos para publicação em revistas científicas ou anais de congressos sujeitos a arbitragem, que constam da minha Tese de Doutorado, intitulada "Estudos computacionais de crescimento de prata metálica induzida por irradiação eletrônica em óxidos ternários" não infringem os dispositivos da Lei nº 9.610/98, nem o direito autoral de qualquer editora.

Campinas, janeiro de 2025

Autor: André Rodrigues Pinheiro R.G. nº 1058-223

Orientador: Miguel A. San Miguel Barrera RG nº V747014-3

Autorização da editora American Chemical Society

24/01/25, 16:20

Gmail - Request for permission to use the article in a doctoral thesis



André Rodrigues <andrer133200@gmail.com>

Request for permission to use the article in a doctoral thesis

Copyright <Copyright@acs.org>
 Para: André Rodrigues <andrer133200@gmail.com>

8 de janeiro de 2025 às 17:40

Dear André Rodrigues,

In reference to your message below, the following is from the American Chemical Society's Policy on Theses and Dissertations:

This policy addresses permission to include your article(s) or portions of text from your article(s) in your thesis.

Reuse/Republishing of the Entire Work in Theses or Collections: Authors may reuse all or part of the Submitted, Accepted or Published Work in a thesis or dissertation that the author writes and is required to submit to satisfy the criteria of degree-granting institutions. Such reuse is permitted subject to the ACS' ["Ethical Guidelines to Publication of Chemical Research"](#). Appropriate citation of the Published Work must be made as follows:

"Reprinted with permission from [COMPLETE REFERENCE CITATION]. Copyright [YEAR] American Chemical Society." Insert the appropriate wording in place of the capitalized words. Citation information may be found after the "Cite this:" heading below the title of the online version and at the bottom of the first page of the pdf or print version of your ACS journal article.

If the thesis or dissertation to be published is in electronic format, a direct link to the Published Work must also be included using the [ACS Articles on Request](#) author-directed link.

Submission to a Dissertation Distributor: If you plan to submit your thesis to UMI or to another dissertation distributor, you should not include the unpublished ACS paper in your thesis if the thesis will be disseminated electronically, until ACS has published your paper. After publication of the paper by ACS, you may release the entire thesis (not the individual ACS article by itself) for electronic dissemination through the distributor; ACS's copyright credit line should be printed on the first page of the ACS paper.

As such, please consider this email confirmation that your request to use the material as described is granted.

I hope this information is helpful.

Sincerely,

Keri Travis ([she/her](#))

Copyright Specialist

Office of the General Counsel

American Chemical Society

1155 Sixteenth Street, NW

Washington, DC 20036

202-872-4368

k_travis@acs.org

From: André Rodrigues <andrer133200@gmail.com>

Sent: Monday, January 6, 2025 11:03 AM

<https://mail.google.com/mail/u/0/?ik=73ba97dea5&view-pt&search=all&permmsgid=msg-f:1820714678030749234&simpl=msg-f:1820714678030...> 1/2